#### **CURABLE COMPOSITION**

Patent number:

JP2000119350

**Publication date:** 

2000-04-25

Inventor:

NAKAGAWA YOSHIKI: FUJITA MASAYUKI

Applicant:

KANEGAFUCHI CHEMICAL IND

Classification:
- international:

C08F4/06; C08F8/42; C08F290/02; C09D4/06; C09J4/04; C08F4/00; C08F8/00; C08F290/00;

C09D4/06; C09J4/02; (IPC1-7): C08F4/06; C08F8/42;

C08F290/02; C09D4/06; C09J4/04; C08F220/50;

C08F290/02

- european:

Application number: JP19980292671 19981015 Priority number(s): JP19980292671 19981015

Report a data error here

#### Abstract of JP2000119350

PROBLEM TO BE SOLVED: To impart a conventional hard and fragile 2-cyanoacrylate-based curable composition with flexibility by providing a cyanoacrylate-based curable composition containing a vinyl-based polymer having an acryl group in its end. SOLUTION: This curable composition contains, as main components, a vinyl- based polymer containing at least one group represented by the formula OC (O) C(R)=CH2 (R is hydrogen or a 1-20C organic group) in its end in its molecule and a cyanoacrylate-based compound. The main chain of the vinyl-based polymer is preferably produced by polymerizing a monomer, as a main component, selected from the group consisting of (meth)acrylic monomer, acrylonitrile-based monomer, aromatic vinyl-based monomer, fluorine-containing vinyl-based monomer, although it is not limited to these.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

#### (19)日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2000-119350 (P2000-119350A)

(43)公開日 平成12年4月25日(2000.4.25)

(51) Int.Cl.'	識別記号	FΙ	テーマコード( <del>参考</del> )
C08F 290/02		C 0 8 F 290/02	4 J 0 1 5
C 0 9 D 4/06		C 0 9 D 4/06	4 J 0 2 7
C 0 9 J 4/04		C 0 9 J 4/04	4 J 1 0 0
// C08F 4/06		C08F 4/06	
8/42	·	8/42	
	審查請求	未請求 請求項の数25	OL (全 26 頁) 最終頁に続く
(21)出願番号	特顧平10-292671 平成10年10月15日(1998.10.15)	大阪府 (72)発明者 中川 信 兵庫県本 潤化学コ (72)発明者 藤田 邪 兵庫県本	产工業株式会社 大阪市北区中之島3丁目2番4号 生樹 申戸市兵庫区吉田町1-2-80 鐘 工業株式会社総合研究所神戸研究所

最終頁に続く

#### (54) 【発明の名称】 硬化性組成物

#### (57)【要約】

【課題】本発明の課題は、末端にアクリル官能性基を有するビニル系重合体を含むシアノアクリレート系硬化性組成物を提供することにより、従来の固くてもろい2 - シアノアクリレート系硬化性組成物に柔軟性を付与することを課題とする。

【解決手段】本発明は、一般式1で表される基を1分子 あたり少なくとも1個分子末端に有するビニル系重合体 (I)及びシアノアクリレート系化合物を主成分とする 硬化性組成物である。

 $-OC(O)C(R) = CH_2(1)$ 

(式中、Rは水素、または、炭素数 $1\sim20$ の有機基を表す。)

てのビニル系重合体(I)の重合体主鎖は、限定はされないが、メタ(アクリル)系モノマー、アクリロニトリル系モノマー、芳香族ビニル系モノマー、フッ素含有ビニル系モノマー及びケイ素含有ビニル系モノマーからなる群から選ばれるモノマーを主として重合して製造されるものであることが好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式1

 $-OC(O)C(R) = CH_{2}(1)$ 

(式中、Rは水素、または、炭素数1~20の有機基を 表す。)で表される基を、1分子あたり少なくとも1 個、分子末端に有するビニル系重合体(I)及びシアノ アクリレート系化合物を主成分とする硬化性組成物。

【請求項2】一般式1中の凡が、水素またはメチル基で ある請求項1記載の硬化性組成物。

【請求項3】ビニル系重合体(I)の重合体主鎖が、 (メタ) アクリル系モノマー、アクリロニトリル系モノ マー、芳香族ビニル系モノマー、フッ素含有ビニル系モ ノマー及びケイ素含有ビニル系モノマーからなる群から 選ばれるモノマーを重合して製造されることを特徴とす る請求項1又は2記載の硬化性組成物。

【請求項4】ビニル系重合体(1)の重合体主鎖がアク リル酸エステル系重合体である請求項3記載の硬化性組

【請求項5】ビニル系重合体(Ⅰ)の重合体主鎖がスチ レン系重合体である請求項3記載の硬化性組成物。

【請求項6】ビニル系重合体(1)の数平均分子量が3 000以上である請求項1~5のいずれか一項に記載の 硬化性組成物。

【請求項7】ビニル系重合体(1)のゲルパーミエーシ ョンクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量(M w)と数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn)の値が 1. 8未満である請求項1~6のいずれか一項に記載の 硬化性組成物。

【請求項8】ビニル系重合体(1)が、リビングラジカ ル重合により製造されるものであることを特徴とする請 求項1~7のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項9】リビングラジカル重合が原子移動ラジカル 重合であることを特徴とする請求項8記載の硬化性組成

【請求項10】原子移動ラジカル重合の触媒である金属 錯体が銅、ニッケル、ルテニウム、鉄の錯体であること を特徴とする請求項9記載の硬化性組成物。

【請求項11】原子移動ラジカル重合の触媒が銅錯体で ある請求項10記載の硬化性組成物。

【請求項12】ビニル系重合体(1)が、連鎖移動剤を 40 用いたビニル系モノマーの重合により製造されることを 特徴とする請求項1~7のいずれか一項に記載の硬化性 組成物。

【請求項13】ビニル系重合体(Ⅰ)が、一般式2  $-CR^{1}R^{2}X$  (2)

(式中、R¹、R¹は、ビニル系モノマーのエチレン性不\*  $-[Si(R^3)_{2-b}(Y)_bO]_a-Si(R^4)_{3-a}(Y)_a(7)$ 

(式中、R³およびR¹は、いずれも炭素数1~20のア ルキル基、炭素数6~20のアリール基、または炭素数 7~20のアラルキル基、または(R'),Si\*飽和基に結合した基。Xは、塩素、臭素、又は、ヨウ素 を表す。)で表される末端構造を有するオレフィン系重 合体と、一般式3

 $M^{-}OC(O)C(R) = CH_{2}(3)$ 

(式中、Rは水素、または、炭素数1~20の有機基を 表す。M<sup>\*</sup>はアルカリ金属、または4級アンモニウムイ オンを表す。)で表される化合物との反応により製造さ れることを特徴とする請求項1~12のいずれか一項に 記載の硬化性組成物。

【請求項14】ビニル系重合体(Ⅰ)が、末端に水酸基 を有するビニル系重合体と、一般式4

 $XC(0)C(R) = CH_{2}(4)$ 

(式中、Rは水素、または、炭素数1~20の有機基を 表す。Xは塩素、臭素、または水酸基を表す。)で表さ れる化合物との反応により製造されるることを特徴とす る請求項1~12のいずれか一項に記載の硬化性組成 物。

【請求項15】ビニル系重合体(Ⅰ)が、末端に水酸基 を有するビニル系重合体に、ジイソシアネート化合物を 20 反応させ、残存イソシアネート基と一般式5HO-R' -OC(O)C(R)=CH<sub>2</sub>(5)(式中、Rは水 素、または、炭素数1~20の有機基を表す。R′は炭 素数2~20の2価の有機基を表す。)で表される化合 物との反応により製造されることを特徴とする請求項1 ~12のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項16】ビニル系重合体(1)が、少なくとも一 つの末端にシラノール基を有するビニル系重合体(I I) に一般式6で表わされるケイ素化合物、を反応させ ることにより製造されることを特徴とする請求項1~1 2記載のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

 $XSiR_2-G-C(O)C(L)=CH_2(6)$ 

(式中、Rは1~14の炭素原子を有する炭化水素基ま たは1~10の炭素原子を有するハロゲン化炭化水素基 から独立に選択され、Xは加水分解性基であり、Gは1 ~4の炭素原子を有するアルキレンオキシド基であり、 およびしは水素原子または炭素数1~20の有機基より 選択される)

【請求項17】一般式6のGが-CH,O-、-CH,C H,O-、-CH,CH,CH,O-および-CH,CH (СН,) СН,О-から成る群より選択され、さらにし が水素原子またはメチル基より選択される請求項16に 記載の硬化性組成物。

【請求項18】ビニル系重合体(11)のシラノール基 が一般式7で示されることを特徴とする請求項16又は 17に記載の硬化性組成物。

(R' は炭素数1~20の1価の炭化水素基であって、 3個のR'は同一であってもよく、異なっていてもよ 50 い) で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、R'ま

10

3

たはR が 2 個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっていてもよい。Y は水酸基を示す。 a は 0 、 1 、 2 、 a または a を示す。a は a に a に a に a に a と a に

【請求項19】シラノール基が一般式7においてm=0である場合の請求項19記載の硬化性組成物。

【請求項20】ビニル系重合体(II)が、末端に少なくとも一つアルケニル基を有するビニル系重合体と、加水分解性基とヒドロシリル基を併せ持つケイ素化合物とのヒドロシリル化反応をおこなった後、加水分解性基の加水分解をおこなってシラノール基に変換することにより製造されるものであることを特徴とする請求項16~19のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項21】加水分解性基とヒドロシリル基を併せ持つケイ素化合物が、クロロジメチルシランであることを特徴とする請求項20記載の硬化性組成物。

【請求項22】硬化促進剤を含有することを特徴とする 請求項1~21のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項23】硬化促進剤がクラウンエーテル類および その類縁体、ポリアルキレンオキサイドおよびその誘導 体から選択されたものであることを特徴とする請求項2 2記載の硬化性組成物。

【請求項24】柔軟化剤を含有することを特徴とする請求項1~21ののいずれか一項に記載の硬化性組成物。 【請求項25】請求項1~21ののいずれか一項に記載の硬化性組成物を用いた接着剤。

#### 【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、末端にアクリル官能性基を有するビニル系重合体及びシアノアクリレート系化合物を含有する硬化性組成物及びその用途に関する。

[0002]

【従来の技術】2-シアノアクリレートを主成分とするシアノアクリレート系接着剤は、主成分の2-シアノアクリレートが微量の水分または塩基性物質の存在により、容易にアニオン重合して急速に硬化するという性質を利用するものであり、瞬間接着剤として広く各種産業界、医療分野、レジャー分野、更には一般家庭においても使用されているものである。しかしながら、一般に市販されているシアノアクリレート系接着剤は、瞬間的にガラス、金属、プラスチック、木、織物、紙等を接着するという便利な特性を持つ反面、一般的には以下の様な種々の欠点を潜在させている。

【0003】<欠点1>刺激臭を有している為、接着剤を多量に用いる接着作業において、換気が不良であると不快感を感じることがある。

【0004】<欠点2>揮発した2-シアノアクリレー - ト系接着剤に対しては必ずしも有効なものであるとはトが大気中の水分で重合し、白い粉となって被着体の接 50 言えないものである。従って、アルコキシアルキル2-

着部周辺に付着して(白化現象)、被着体の外観を損ねたり、電気・電子部品の接着に適用された場合、接点部への白色粉の付着が接点不良を引き起とすことがある。 【0005】<欠点3>硬化物が硬いため、被着体が柔軟である場合に被着体の屈曲を阻害する恐れがある。

【0006】それらの欠点を解消するため種々の提案が 従来からなされており、刺激臭および白化現象の改善と しては、原料の2-シアノアクリレートとしてメトキシ エチル2-シアノアクリレート、エトキシエチル2-シ アノアクリレート等のアルコキシアルキル2-シアノア クリレート、更にはテトラヒドロフルフリル2-シアノ アクリレート等を用いることが提案されている。例え ば、アルコキシアルキル2-シアノアクリレートにアル キル2-シアノアクリレートを併用する方法(特公平1 -24190)、アルコキシアルキル2-シアノアクリ レートまたはテトラヒドロフルフリル2-シアノアクリ レートにトリクロルトリフルオロエタンを併用する方法 (特公昭62-47462)、アルコキシアルキル2-シアノアクリレートまたはテトラヒドロフルフリル2-シアノアクリレートに水分、ラジカル重合禁止剤、アニ オン重合禁止剤を併用する方法(特公昭58-5367 6)、シアノアセテート含有量5重量%以下、アルコー ル含有量5重量%以下および水分含有量0.02~0.2 重量%であるアルコキシアルキル2-シアノアクリレー トまたはテトラヒドロフルフリル2-シアノアクリレー トにアニオン重合防止剤を併用する方法(特開昭55-151074)、2-アルコキシエチルシアノアセテー ト含有量0~5重量%および2-アルコキシエタノール 含有量0~5重量%であるアルコキシアルキル2-シア ノアクリレートにラジカル重合禁止剤およびアニオン重 合禁止剤を併用含有する方法(特開昭54-9763 6)等が提案され、それらにより刺激臭および白化現象 の低減されたシアノアクリレート系接着剤が一部上市さ れている。しかしながら、アルコキシアルキル2-シア ノアクリレートまたはテトラヒドロフルフリル2-シア ノアクリレートを成分とするシアノアクリレート系接着 剤は、その他の或いは汎用の2-シアノアクリレートを 成分とするシアノアクリレート系接着剤に比較して保存 安定性が良好であるとは言えないものである。 シアノアクリレート系接着剤組成物の安定性を高める方 法として、各種各様の安定剤、重合禁止剤が提案され、 その中には三フッ化ホウ素および三フッ化ホウ素錯塩 (以下それぞれBF」およびBF」錯塩ともいう) から選 ばれた化合物とBF」以外の酸性ガスおよび特定化合物 を使用する方法(特開昭62-100568)、ホウフ ッ化水素酸を使用する方法(特開平3-7786)等も 提案されているが、これらの方法も、アルコキシアルキ ル2-シアノアクリレートを成分とするシアノアクリレ ート系接着剤に対しては必ずしも有効なものであるとは シアノアクリレートを成分とするシアノアクリレート系 接着剤は刺激臭および白化現象を改善するものとして期 待されながら、汎用タイプの瞬間接着剤より保存安定性 が悪いため接着剤の販売方法が著しく限定され、用途も 工業用に留まらざるを得ないというものであった。

【0007】さらに、シアノアクリレート系接着剤に柔 軟性を付与する方法としても、可塑剤(特開平2-34 678)、ポリマー(特開平2-34678、特開平5 -247409) または多官能化合物(特開平6-14 5605、特開平6-145606)等の柔軟化剤を添 10 加する方法が提案されている。刺激臭、白化現象、柔軟 性を同時に解決するためには、上記の技術を組み合わせ てシアノアクリレート系接着剤とすることが考えられる が、前記した様に、アルコキシアルキル2-シアノアク リレートを成分とするシアノアクリレート系接着剤自体 保存安定性に優れたものではなく、それに以上の様な化 合物を添加して得られる接着剤は保存安定性がさらに悪 くなるうえに、接着速度もやや遅いという点も加わり、 接着剤の使用方法及び使用者あるいは販売方法及び販売 者が、前記したものより更に限定され、用途も工業用に 限定せざるを得ないものである。 これらの問題点を解 決する方法としては、特開平10-176142に開示 されているものがあるが、柔軟性の付与、更にはゴム弾 性の付与という点においては不十分である。

【0008】一方、分子鎖の末端にアルケニル基を有す る重合体は、そのもの単独、又は、ヒドロシリル基含有 化合物等の硬化剤を用いることにより架橋し、耐熱性、 耐久性の優れた硬化物を与えることが知られている。そ のような重合体の主鎖骨格としては、ポリエチレンオキ シドやポリプロピレンオキシド、ポリテトラメチレンオ キシド等のポリエーテル系重合体;ポリブタジエン、ポ リイソプレン、ポリクロロプレン、ポリイソブチレンあ るいはそれらの水素添加物等の炭化水素系重合体;ポリ エチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレー ト、ポリカプロラクトン等のポリエステル系重合体;ポ リジメチルシロキサン等のポリシロキサン系重合体等が 例示され、主鎖骨格の特性に応じて様々な用途に用いら

【0009】ビニル系重合体、特に(メタ)アクリル系 重合体は、高い耐候性や耐熱性、耐油性、透明性等、上 記の各種重合体では得られない特性を有しており、アル ケニル基を側鎖に有するものは高耐候性塗料としての利 用が提案されている(例えば、特開平3-277645 号公報、特開平7-70399号公報)。

【0010】しかし、アルケニル基を末端に有する(メ タ) アクリル系重合体は製造が困難であり、ほとんど実 用化されていない。

【0011】特開平1-247403号公報には、アル ケニル基を有するジチオカーバメート、又は、ジアリル ジスルフィドを連鎖移動剤として用いることにより、両 50 ニル系モノマー及びケイ素含有ビニル系モノマーからな

末端にアルケニル基を有するアクリル系重合体の製造方 法が開示されている。 また、特開平6-211922 号公報には、水酸基含有ポリスルフィド、又は、アルコ ール系化合物を連鎖移動剤として末端に水酸基を有する アクリル系重合体を製造し、更に、水酸基の反応性を利

用することによる、末端にアルケニル基を有するアクリ ル系重合体の製造方法が開示されている。

【0012】一方、硬化性ゴム弾性組成物は接着剤、シ ール材、緩衝材等として広く利用されている。これらを 硬化手段から分類すると、密封下では安定であるが大気 中においては湿分の作用で室温で硬化してゴム弾性体と なるいわゆる湿気硬化性組成物と、ヒドリシリル化反応 などを利用して加熱により架橋反応がおこるものに大別 される。

【0013】しかし、上述した方法においては、重合体 の末端にアルケニル基を確実に導入することは難しい。 また、これらの方法では通常のラジカル重合が用いられ ているため、得られる重合体の分子量分布(重量平均分 子量と数平均分子量の比)は通常、2以上と広く、従っ て、粘度が高いという問題があった。粘度が高いと、例 えば、シーリング材や接着剤として利用する際に、施工 時のハンドリングが困難になったり、補強のための充填 材を多量に配合できないといった問題が生じる。

【0014】さらに、ラジカル重合活性のあるアクリル 官能性基を、ラジカル重合により重合される(メタ)ア クリル系重合体に導入することは容易ではなかった。特 にオリゴマーの末端にアクリル官能性基が導入された化 合物はほとんど合成されていない。

[0015]

【発明が解決しようとする課題】シアノアクリレート系 接着剤は瞬間接着剤として工業用だけではなく、一般消 費者にも利用されているものであり、硬化物に柔軟性が ある瞬間接着剤は工業用のみでなく一般消費者も待望し ているものであり、工業界においても保存安定性と接着 速度の更なる改良が要求されているものである。従来の 2-シアノアクリレートも、上記の通り多くの問題点を かかえている。本発明は、硬化物が柔軟であるシアノア クリレート系瞬間接着剤を提供することを課題とする。 [0016]

【課題を解決するための手段】本発明は、一般式1で表 される基を1分子あたり少なくとも1個分子末端に有す るビニル系重合体(1)及びシアノアクリレート系化合 物を主成分とする硬化性組成物である。

 $-OC(O)C(R) = CH_{2}(1)$ 

(式中、Rは水素、または、炭素数1~20の有機基を

このビニル系重合体(I)の重合体主鎖は、限定はされ ないが、(メタ)アクリル系モノマー、アクリロニトリ ル系モノマー、芳香族ビニル系モノマー、フッ素含有ビ

(5)

る群から選ばれるモノマーを主として重合して製造されるものであることが好ましい。 ビニル系重合体 (I) のゲルバーミエーションクロマトグラフィーで測定した 重量平均分子量 (Mw)と数平均分子量 (Mn)の比 (Mw/Mn)の値が1.8未満であることが好ましい。

【0017】ビニル系重合体(I)は、リビングラジカル重合で製造することが好ましく、原子移動ラジカル重合により製造することが更に好ましい。。ビニル系重合体(I)は、限定はされないが、一般式2 $-CR^1R^1X$ (2)

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ は、ビニル系モノマーのエチレン性不飽和基に結合した基。Xは、塩素、臭素、Yは、ヨウ素を表す。)で表される末端構造を有するオレフィン系重合体と、一般式3

 $M^{-}OC(O)C(R) = CH_{2}(3)$ 

(式中、Rは水素、または、炭素数 $1\sim20$ の有機基を表す。 $M^*$ はアルカリ金属、または4級アンモニウムイオンを表す。)で示される化合物との反応を行う方法等によって製造することが好ましい。

【0018】さらに、本発明では上記組成物に硬化促進 剤が併用されていることが好ましい。また本発明は、本 発明の硬化性組成物を用いた接着剤でもある。

[0019]

【発明の実施の形態】本発明は、一般式1で表される基を1分子あたり少なくとも1個分子末端に有するビニル系重合体(I)及びシアノアクリレート系化合物を主成分とする硬化性組成物である。

-OC(O)C(R) = CH, (1)

(式中、Rは水素、または、炭素数1~20の有機基を 30 表す。)

まず、以下に重合体(I)について説明する。、

<<重合体(I)>>

<重合体(I)の主鎖>重合体(I)の主鎖を形成する モノマーとしては特に限定されず、各種のものを用いる ことができる。例示するならば、(メタ)アクリル酸、 (メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチ ル、(メタ) アクリル酸-n-プロピル、(メタ) アク リル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸-n-ブチ ル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル 40 酸-tert-ブチル、(メタ)アクリル酸-n-ペン チル、(メタ) アクリル酸-n-ヘキシル、(メタ) ア クリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸-n-ヘ プチル、(メタ)アクリル酸-n-オクチル、(メタ) アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸 ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル 酸ドデシル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)ア クリル酸トルイル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メ タ) アクリル酸-2-メトキシエチル、(メタ) アクリ ル酸-3-メトキシブチル、(メタ)アクリル酸-2-

ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキ シプロピル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ) アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸-2-アミ ノエチル、ァー(メタクリロイルオキシプロピル)トリ メトキシシラン、(メタ)アクリル酸のエチレンオキサ イド付加物、(メタ)アクリル酸トリフルオロメチルメ チル、(メタ)アクリル酸-2-トリフルオロメチルエ チル、(メタ) アクリル酸-2-パーフルオロエチルエ チル、(メタ)アクリル酸-2-パーフルオロエチル-10 2-パーフルオロブチルエチル、(メタ)アクリル酸-2-パーフルオロエチル、(メタ) アクリル酸パーフル オロメチル、(メタ)アクリル酸ジパーフルオロメチル メチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチルメチル、(メタ)アクリル酸-2-パーフルオロヘキシルエチル、(メタ)アクリル酸 -2-パーフルオロデシルエチル、(メタ)アクリル酸 -2-パーフルオロヘキサデシルエチル等の(メタ)ア クリル酸系モノマー; スチレン、ビニルトルエン、α-メチルスチレン、クロルスチレン、スチレンスルホン酸 20 及びその塩等のスチレン系モノマー;パーフルオロエチ レン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン等の フッ素含有ビニルモノマー;ビニルトリメトキシシラ ン、ビニルトリエトキシシラン等のケイ素含有ビニル系 モノマー;無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸の モノアルキルエステル及びジアルキルエステル;フマル 酸、フマル酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエ ステル; マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイ ミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシ ルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミ ド、ステアリルマレイミド、フェニルマレイミド、シク ロヘキシルマレイミド等のマレイミド系モノマー;アク リロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル基含有 ビニル系モノマー; アクリルアミド、メタクリルアミド 等のアミド基含有ビニル系モノマー; 酢酸ビニル、プロ ピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、 桂皮酸ビニル等のビニルエステル類; エチレン、プロピ レン等のアルケン類;ブタジエン、イソプレン等の共役 ジエン類;塩化ビニル、塩化ビニリデン、塩化アリル、 アリルアルコール等が挙げられる。これらは、単独で用 いても良いし、複数を共重合させても構わない。共重合 する際にはランダム共重合でも、ブロック共重合でも構 わない。これらのモノマーのなかでも、生成物の物性等 から、メタ (アクリル) 系モノマー、アクリロニトリル 系単量体、芳香族ビニル系モノマー、フッ素含有ビニル 系モノマー及びケイ素含有ビニル系モノマーが好まし い。より好ましくは、アクリル酸エステル系モノマー及 びメタクリル酸エステル系モノマーであり、更に好まし くは、アクリル酸ブチルである。本発明においては、と れらの好ましいモノマーを他のモノマーと共重合させて 50 も構わなく、その際は、これらの好ましいモノマーが重 量比で40%含まれていることが好ましい。なお上記表 現形式で例えば(メタ)アクリル酸とは、アクリル酸お よび/あるいはメタクリル酸を表す。

【0020】重合体(1)の分子量分布、すなわち重量 平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) の比 (Mw /Mn) については特に制限はない。しかし、硬化性組 成物とした際の粘度を低く抑えて取扱いを容易にし、な おかつ十分な硬化物物性を得るためには、分子量分布は 狭いことが好ましい。分子量分布の値としては1.8未 満が好ましく、より好ましくは1.7以下、さらに好ま 10 しくは1.6以下、さらに好ましくは1.5以下、さら に好ましくは1. 4以下、さらに好ましくは1. 3以下 である。分子量分布の測定は、ゲルパーミエーションク ロマトグラフィー (GPC) で測定するのが最も一般的 である。移動相としてはクロロホルムやTHFを、カラ ムとしてはポリスチレンゲルカラムを用い、数平均分子 **量等はポリスチレン換算で求めることができる。** 

【0021】重合体(I)の分子量については特に制限 はないが、500~100000の範囲にあるのが好ま しい。分子量が500以下であると、ビニル系重合体の 20 本来の特性が発現されにくく、また、10000以上 であると、取り扱いが困難になる場合がある。

<重合>本発明のビニル系重合体(I)を合成する方法 において用いられるラジカル重合法は、重合開始剤とし てアゾ系化合物、過酸化物などを用いて、特定の官能基 を有するモノマーとビニル系モノマーとを単に共重合さ せる「一般的なラジカル重合法」と末端などの制御され た位置に特定の官能基を導入することが可能な「制御ラ ジカル重合法」に分類できる。

【0022】「一般的なラジカル重合法」は簡便な方法 であるが、この方法では特定の官能基を有するモノマー は確率的にしか重合体中に導入されないので、官能化率 の高い重合体を得ようとした場合には、このモノマーを かなり大量に使う必要があり、逆に少量使用ではこの特 定の官能基が導入されない重合体の割合が大きくなると いう問題点がある。またフリーラジカル重合であるた め、分子量分布が広く粘度の高い重合体しか得られない という問題点もある。

【0023】「制御ラジカル重合法」は、更に、特定の 官能基を有する連鎖移動剤を用いて重合をおこなうこと により末端に官能基を有するビニル系重合体が得られる 「連鎖移動剤法」と重合生長末端が停止反応などを起こ さずに生長することによりほぼ設計どおりの分子量の重 合体が得られる「リビングラジカル重合法」とに分類す ることができる。「連鎖移動剤法」は、官能化率の高い 重合体を得ることが可能であるが、開始剤に対してかな り大量の特定の官能基を有する連鎖移動剤が必要であ り、処理も含めて経済面で問題がある。また上記の「一 般的なラジカル重合法」と同様、フリーラジカル重合で あるため分子量分布が広く、粘度の高い重合体しか得ら 50

れないという問題点もある。

【0024】これらの重合法とは異なり、「リビングラ ジカル重合法」は、重合速度が高く、ラジカル同士のカ ップリングなどによる停止反応が起こりやすいため制御 が難しいとされるラジカル重合でありながら、停止反応 が起こりにくく、分子量分布の狭い(Mw/Mnが1. 1~1.5程度) 重合体が得られるとともに、モノマー と開始剤の仕込み比によって分子量を自由にコントロー ルすることができる。

【0025】従って「リビングラジカル重合法」は、分 子量分布が狭く、粘度が低い重合体を得ることができる 上に、特定の官能基を有するモノマーを重合体のほぼ任 意の位置に導入することができるため、上記特定の官能 基を有するビニル系重合体の製造方法としてはより好ま しいものである。

【0026】なお、リビング重合とは狭義においては、 末端が常に活性を持ち続けて分子鎖が生長していく重合 のことをいうが、一般には、末端が不活性化されたもの と活性化されたものが平衡状態にありながら生長してい く擬リビング重合も含まれる。本発明における定義も後 者である。「リビングラジカル重合法」は近年様々なグ ループで積極的に研究がなされている。その例として は、たとえばジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカル ソサエティー(J. Am. Chem. Soc.)、19 94年、116巻、7943頁に示されるようなコバル トポルフィリン錯体を用いるもの、マクロモレキュール ズ(Macromolecules)、1994年、2 7巻、7228頁に示されるようなニトロキシド化合物 などのラジカル捕捉剤を用いるもの、有機ハロゲン化物 等を開始剤とし遷移金属錯体を触媒とする「原子移動ラ ジカル重合」(Atom Transfer Radi cal Polymerization:ATRP)な どがあげられる。

【0027】「リビングラジカル重合法」の中でも、有 機ハロゲン化物あるいはハロゲン化スルホニル化合物等 を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマー を重合する「原子移動ラジカル重合法」は、上記の「リ ビングラジカル重合法」の特徴に加えて、官能基変換反 応に比較的有利なハロゲン等を末端に有し、開始剤や触 媒の設計の自由度が大きいことから、特定の官能基を有 するビニル系重合体の製造方法としてはさらに好まし い。この原子移動ラジカル重合法としては例えばMat yjaszewskiら、ジャーナル・オブ・アメリカ ン・ケミカルソサエティー(J. Am. Chem. So c.) 1995年、117巻、5614頁、マクロモレ キュールズ (Macromolecules) 1995 年、28巻、7901頁, サイエンス (Scienc e) 1996年、272巻、866頁、WO96/30 421号公報, WO97/18247号公報あるいはS

awamotoら、マクロモレキュールズ (Macro

(7)

12

molecules) 1995年、28巻、1721頁 などが挙げられる。

【0028】本発明において、これらのうちどの方法を使用するかは特に制約はないが、基本的には制御ラジカル重合が利用され、更に制御の容易さなどからリビングラジカル重合が好ましく、特に原子移動ラジカル重合法が好ましい。

【0029】まず、制御ラジカル重合のうちの一つ、連鎖移動剤を用いた重合について説明する。連鎖移動剤 (テロマー)を用いたラジカル重合としては、特に限定 10されないが、本発明に適した末端構造を有したビニル系重合体を得る方法としては、次の2つの方法が例示される。

【0030】特開平4-132706号公報に示されているようなハロゲン化炭化水素を連鎖移動剤として用いてハロゲン末端の重合体を得る方法と、特開昭61-271306号公報、特許2594402号公報、特開昭54-47782号公報に示されているような水酸基含有メルカプタンあるいは水酸基含有ポリスルフィド等を連鎖移動剤として用いて水酸基末端の重合体を得る方法20である。

【0031】次に、リビングラジカル重合について説明する。

【0032】そのうち、まず、ニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いる方法について説明する。この重合では一般に安定なニトロキシフリーラジカル(=N-〇・)をラジカルキャッピング剤として用いる。このような化合物類としては、限定はされないが、2,2,6,6-置換-1-ピペリジニルオキシラジカルや2,2,5,5-置換-1-ピロリジニルオキシラジカル等、環状ヒドロキシアミンからのニトロキシフリーラジカルが好ましい。置換基としてはメチル基やエチル基等の炭素数4以下のアルキル基が適当である。具体的なニトロキシフリーラジカル化合物としては、限定はされないが、2,2,6,6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシラジカル(TEMPO)、2,2,6,6-テトラエチル-1-ピペリジニルオキシラジカル、2,\*

\*2,6,6-テトラメチル-4-オキソ-1-ピペリジニルオキシラジカル、2,2,5,5-テトラメチル-1-ピロリジニルオキシラジカル、1,1,3,3-テトラメチル-2-イソインドリニルオキシラジカル、N,N-ジーt-ブチルアミンオキシラジカル等が挙げられる。ニトロキシフリーラジカルの代わりに、ガルビノキシル(galvinoxyl)フリーラジカル等の安定なフリーラジカルを用いても構わない。

【0033】上記ラジカルキャッピング剤はラジカル発生剤と併用される。ラジカルキャッピング剤とラジカル発生剤との反応生成物が重合開始剤となって付加重合性モノマーの重合が進行すると考えられる。両者の併用割合は特に限定されるものではないが、ラジカルキャッピング剤1モルに対し、ラジカル開始剤0.1~10モルが適当である。

【0034】ラジカル発生剤としては、種々の化合物を使用することができるが、重合温度条件下で、ラジカルを発生しうるパーオキシドが好ましい。このパーオキシドとしては、限定はされないが、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等のジアシルパーオキシド類、ジクミルパーオキシド、ジーtーブチルパーオキシド等のジアルキルバーオキシド類、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ビス(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート等のパーオキシカーボネート類、tーブチルパーオキシオクトエート、tーブチルパーオキシベンゾエート等のアルキルパーエステル類等がある。特にベンゾイルパーオキシドが好ましい。さらに、パーオキシドの代わりにアゾビスイソブチロニトリルのようなラジカル発生性アゾ化合物等のラジカル発生剤も使用しうる。

【0035】Macromolecules 1995,28,2993で報告されているように、ラジカルキャッピング剤とラジカル発生剤を併用する代わりに、下図のようなアルコキシアミン化合物を開始剤として用いても構わない。

[0036]

(化1)

アルコキシアミン化合物を開始剤として用いる場合、そ るものを用いると末端に官能基を有する重合体が得られれが上図で示されているような水酸基等の官能基を有す 50 る。これを本発明の方法に利用すると、末端に官能基を

有する重合体が得られる。

【0037】上記のニトロキシド化合物などのラジカル 捕捉剤を用いる重合で用いられるモノマー、溶媒、重合 温度等の重合条件は、限定されないが、次に説明する原 子移動ラジカル重合について用いるものと同様で構わな

【0038】次に、本発明のリビングラジカル重合とし てより好ましい原子移動ラジカル重合法について説明す

【0039】この原子移動ラジカル重合では、有機ハロ 10 ゲン化物、特に反応性の高い炭素-ハロゲン結合を有す る有機ハロゲン化物(例えば、α位にハロゲンを有する カルボニル化合物や、ベンジル位にハロゲンを有する化 合物)、あるいはハロゲン化スルホニル化合物等が開始 剤として用いられる。

【0040】具体的に例示するならば、

 $C_6H_5-CH_2X$ ,  $C_6H_5-C$  (H) (X)  $CH_5$ ,  $C_6$  $H_{3}-C(X)(CH_{3})$ 

(ただし、上の化学式中、C。H、はフェニル基、Xは塩 素、臭素、またはヨウ素)

 $R^{s}-C(H)(X)-CO_{2}R^{s}, R^{s}-C(CH_{3})$ 

 $R^8R^9C(X) - R^{10} - R^{11} - C(R^7) = CH_2(8)$ 

(式中、R7は炭素数1~20の有機基で水素またはメ チル基が好ましく、R°、R°は水素、または、炭素数1 ~2001価のアルキル基、アリール基、またはアラル キル、または他端において相互に連結したもの、R 1<sup>0</sup>は、-C(O)O-(エステル基)、-C(O)-(ケト基)、またはo-, m-, p-フェニレン基、R \*1は直接結合、または炭素数1~20の2価の有機基で 1個以上のエーテル結合を含んでいても良い、Xは塩 素、臭素、またはヨウ素)置換基R®、R®の具体例とし ては、水素、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イ ソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が 挙げられる。R°とR°は他端において連結して環状骨格 を形成していてもよい。

【0043】一般式8で示される、アルケニル基を有す る有機ハロゲン化物の具体例としては、

 $XCH_{2}C(O)O(CH_{2})_{R}CH=CH_{2}, H_{3}CC$ (H) (X) C (O) O (CH<sub>2</sub>)  $_{n}$  CH=CH<sub>2</sub>, (H<sub>3</sub> C), C(X) C(O) O(CH<sub>2</sub>), CH=CH<sub>2</sub>, CH  $_{3}CH_{2}C(H)(X)C(O)O(CH_{2})_{n}CH=CH$ 

[0044]

【化2】

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ

 $*(X) - CO_{2}R^{6}(R^{5} - C(H)(X) - C(O)$  $R^{6}$ ,  $R^{5}-C$  (CH<sub>3</sub>) (X) -C (O)  $R^{6}$ ,

(式中、R'およびR'は同一または異なって、水素原子 または炭素数1~20のアルキル基、アリール基、また はアラルキル基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)  $R^{5}-C_{6}H_{4}-SO_{2}X$ 

(上記の各式において、R<sup>5</sup>は水素原子または炭素数1 ~20のアルキル基、アリール基、またはアラルキル 基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)等が挙げられる。

【0041】リビングラジカル重合の開始剤として、重 合を開始する官能基以外の官能基を有する有機ハロゲン 化物又はハロゲン化スルホニル化合物を用いることもで きる。このような場合、一方の主鎖末端に官能基を、他 方の主鎖末端に一般式2で表される構造を有するビニル 系重合体が製造される。このような官能基としては、ア ルケニル基、架橋性シリル基、ヒドロキシル基、エポキ シ基、アミノ基、アミド基等が挙げられる。

【0042】アルケニル基を有する有機ハロゲン化物と しては限定されず、例えば、一般式8に示す構造を有す 20 るものが例示される。

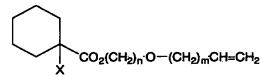
(8)

素、nは0~20の整数)

 $XCH_2C$  (O) O (CH<sub>2</sub>)  $_n$  O (CH<sub>2</sub>)  $_nCH = C$  $H_{2}$ ,  $H_{3}$ CC (H) (X) C (O) O (CH<sub>2</sub>), O (C  $H_2$ )  $CH = CH_2$ ,  $(H_3C)_2C(X)C(O)O$  $(CH_2)_nO(CH_2)_nCH=CH_2, CH_3CH_2C$  $(H) (X) C (O) O (CH_2) O (CH_2) CH =$ CHA

[0045]

【化3】



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ 素、nは1~20の整数、mは0~20の整数) o, m,  $p - XCH_2 - C_6H_4 - (CH_2)_n - CH = C$  $H_2$ , o, m, p-CH<sub>3</sub>C (H) (X)-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>- (C  $H_2$ )  $_n$  - C H = C  $H_2$ , O, M, P - C  $H_3$  C  $H_4$  C(H)  $(X) - C_6 H_4 - (CH_2)_n - CH = CH_2$ (上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ 素、nは0~20の整数)

o, m,  $p - XCH_2 - C_6H_4 - (CH_2)_n - O - (C$  $H_2$ )  $_n$  -  $CH = CH_2$ , o, m,  $p - CH_3C$  (H)  $(X) - C_6H_4 - (CH_2)_n - O - (CH_2)_n - CH =$  $CH_2$ , o, m, p-CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>C(H)(X)-C<sub>6</sub>H  $_4 - (CH_2)_n - O - (CH_2)_n CH = CH_2$ 

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ

15

素、nは1~20の整数、mは0~20の整数) o, m,  $p - XCH_2 - C_6H_4 - O - (CH_2)_n - CH$  $=CH_{2}$ , o, m,  $p-CH_{3}C(H)(X)-C_{6}H_{4} O-(CH_1)_n-CH=CH_1$ , o, m, p-CH, CH  $_{1}C(H)(X)-C_{6}H_{4}-O-(CH_{1})_{n}-CH=C$ 

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ 素、nは0~20の整数)

o, m,  $p - XCH_2 - C_6H_4 - O - (CH_2)_n - O - *$ 

 $H_2C = C(R^7) - R^{11} - C(R^8)(X) - R^{12} - R^9(9)$ 

(式中、R'、R'、R'、R''、Xは上記に同じ、R'' は、直接結合、-C(O)O-(エステル基)、-C (O) - (ケト基)、または、o-, m-, p-フェニ レン基を表す)

R11は直接結合、または炭素数1~20の2価の有機基 (1個以上のエーテル結合を含んでいても良い)である が、直接結合である場合は、ハロゲンの結合している炭 素にビニル基が結合しており、ハロゲン化アリル化物で ある。この場合は、隣接ビニル基によって炭素-ハロゲ ン結合が活性化されているので、R<sup>11</sup>としてC(O)O 基やフェニレン基等を有する必要は必ずしもなく、直接 結合であってもよい。R11が直接結合でない場合は、炭 素-ハロゲン結合を活性化するために、R11としてはC (O) O基、C(O) 基、フェニレン基が好ましい。 【0046】一般式9の化合物を具体的に例示するなら

 $CH_2 = CHCH_2X$ ,  $CH_2 = C(CH_3)CH_2X$ , C $H_2 = CHC(H)(X)CH_3, CH_2 = C(CH_3)C$ (H) (X)  $CH_{1}$ ,  $CH_{2} = CHC(X)(CH_{3})_{2}$ ,  $CH_2 = CHC(H)(X)C_2H_3$ ,  $CH_2 = CHC$ 

(H) (X)  $CH (CH_1)_1, CH_2 = CHC (H)$ 

 $_{b}(Y)_{b}O]_{a}-Si(R^{14})_{3-a}(Y)_{a}$ 

(式中、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>19</sup>、R<sup>11</sup>、Xは上記に同 じ、R11、R11は、いずれも炭素数1~20のアルキル 基、アリール基、アラルキル基、または(R'),Si 〇- (R) は炭素数1~20の1価の炭化水素基であっ て、3個のR'は同一であってもよく、異なっていても よい)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、R<sup>13</sup> またはR11が2個以上存在するとき、それらは同一であ ってもよく、異なっていてもよい。Yは水酸基または加 水分解性基を示し、Yが2個以上存在するときそれらは 同一であってもよく、異なっていてもよい。aはO, 1, 2, または3を、また、bは0, 1, または2を示 す。mは0~19の整数である。ただし、a+mb≥1 であることを満足するものとする)

一般式10の化合物を具体的に例示するならば、  $XCH_{2}C(O)O(CH_{2})_{n}Si(OCH_{3})_{3}, CH_{3}$  $C(H)(X)C(O)O(CH_2)$  , Si(OC $H_1$ ),  $(CH_1)_1C(X)C(O)O(CH_1)_1Si$  50  $O(CH_2)_1O(CH_1)_2Si$   $(CH_1)(OCH_1)$ 

16

 $*(CH_1)_{\bullet}-CH=CH_1, o, m, p-CH_1C(H)$  $(X) - C_{5}H_{4} - O - (CH_{2})_{n} - O - (CH_{2})_{n} - C$  $H=CH_2$ , o, m, p-CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>C(H)(X)- $C_6H_4-O-(CH_2)_n-O-(CH_2)_n-CH=CH$ 

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ 素、nは1~20の整数、mは0~20の整数) アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としてはさらに 一般式9で示される化合物が挙げられる。

 $\times$  (X) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>2</sub>=CHC (H) (X) CH<sub>2</sub>C  $_{6}H_{1}$ ,  $CH_{2}=CHCH_{2}C(H)(X)-CO_{2}R$ , C $H_1 = CH(CH_2)_1C(H)(X) - CO_1R, CH_2$  $=CH(CH_1),C(H)(X)-CO_1R,CH_1=C$  $H(CH_2)_BC(H)(X) - CO_2R_CH_2 = CHC$  $H_2C(H)(X) - C_6H_5, CH_2 = CH(CH_2)_2C$ (H)  $(X) - C_6 H_5$ ,  $CH_2 = CH (CH_2)_3 C$  $(H) (X) - C_6 H_5$ 

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ 素、Rは炭素数1~20のアルキル基、アリール基、ア ラルキル基)等を挙げることができる。

【0047】アルケニル基を有するハロゲン化スルホニ ル化合物の具体例を挙げるならば、

 $o-, m-, p-CH_2=CH-(CH_2)_n-C_6H_4 SO_2X$ , o-, m-, p-CH<sub>2</sub>=CH-(CH<sub>2</sub>),- $O-C_{\bullet}H_{\bullet}-SO_{\bullet}X$ 

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ 素、nは0~20の整数)等である。

【0048】上記架橋性シリル基を有する有機ハロゲン 30 化物としては特に限定されず、例えば一般式10に示す 構造を有するものが例示される。

 $R^8R^9C(X) - R^{10} - R^{11} - C(H)(R^7)CH_2 - [Si(R^{13})_2]$ 

(10)

 $(OCH_1)_1$ ,  $XCH_2C$  (O) O  $(CH_2)_nS$  i (C $H_{1}$ ) (OCH<sub>1</sub>)<sub>2</sub>, CH<sub>1</sub>C (H) (X) C (O) O  $(CH_2)_n Si (CH_3) (OCH_3)_2$ ,  $(CH_3)_2 C$  $(X) C (O) O (CH<sub>2</sub>) _ S i (CH<sub>3</sub>) (OCH<sub>3</sub>)$ 

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、ヨウ素、n は 0~20の整数、)

 $XCH_{2}C(O)O(CH_{2})_{n}O(CH_{2})_{n}Si(OC$  $H_1$ ),  $H_1CC$  (H) (X) C (O) O ( $CH_2$ ), O $(CH_1)_{a}Si(OCH_3)_{3}$ ,  $(H_3C)_{2}C(X)C$ (O) O (CH<sub>2</sub>), O (CH<sub>2</sub>), S i (OCH<sub>3</sub>), C  $H_1CH_2C(H)(X)C(O)O(CH_2)_nO(CH$ 2) "Si (OCH3) 3, XCH2C (O) O (CH2) "  $O(CH_2)$ ,  $Si(CH_3)(OCH_3)$ ,  $H_3CC$ (H) (X) C (O) O (CH<sub>2</sub>), O (CH<sub>2</sub>), -Si $(CH_{1})$   $(OCH_{1})_{1}$   $(H_{1}C)_{2}C(X)C(O)$ 

(10)

2, CH, CH, C (H) (X) C (O) O (CH, ) , O  $(CH_2)_n - Si(CH_3)(OCH_3)_2$ 

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、ヨウ素、nは

17

1~20の整数、mは0~20の整数) o, m,  $p-XCH_2-C_6H_4-(CH_2)_2Si$  (OC  $H_3$ )<sub>3</sub>, o, m, p-CH<sub>3</sub>C(H)(X)-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>- $(CH_1)$ , Si  $(OCH_1)$ , o, m, p-CH<sub>1</sub>CH<sub>2</sub>  $C(H)(X) - C_{5}H_{4} - (CH_{2}), Si(OC$  $H_3$ )<sub>3</sub>, o, m, p-XCH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>S  $i (OCH_1)_1$ , o, m,  $p-CH_1C(H)(X)$  $C_5H_4-(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ , o, m, p-C  $H_1CH_2C(H)(X)-C_6H_4-(CH_2)_3Si(O$  $CH_{1}$ ), o, m,  $p-XCH_{2}-C_{6}H_{4}-(CH_{2})$ ,  $-O-(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ , o, m, p-CH  $_{3}C(H)(X) - C_{6}H_{4} - (CH_{2})_{2} - O - (CH_{2})$  $_{1}$ Si(OCH,),, o, m, p-CH,CH,C(H) \*

R')  $-R^{11}-C$  ( $R^4$ ) (X)  $-R^{12}-R^9$  (11)

a、b、m、X、Yは上記に同じ) とのような化合物を具体的に例示するならば、  $(CH_1O)_1SiCH_2CH_2C(H)(X)C_6H_5$  $(CH_3O)$ ,  $(CH_3)$  S i CH,  $CH_2C$  (H) (X) $C_{6}H_{5}$ ,  $(CH_{3}O)_{3}Si_{1}(CH_{2})_{3}C_{1}(H)_{1}(X)_{1}$  $CO_2R$ ,  $(CH_3O)_2$ ,  $(CH_3)_3Si_3$   $(CH_2)_2C_3$  $(H) (X) - CO_2R, (CH_3O)_3Si (CH_2)_3$  $C(H)(X)-CO_{2}R, (CH_{3}O)_{2}(CH_{3})Si$  $(CH_i)_iC(H)(X)-CO_iR_i(CH_iO)_iS$ i (CH<sub>2</sub>) C (H) (X) - CO<sub>2</sub>R (CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub> $(CH_1)$  S i  $(CH_2)$ , C (H) (X) -CO<sub>2</sub>R,  $(CH_2O)_3Si_3(CH_2)_3C_3(H)_3(X)_3-CO_3$  $_{2}$ R,  $(CH_{3}O)$ ,  $(CH_{3})$  S i  $(CH_{2})$ , C(H) $(X) - CO_2R$ ,  $(CH_3O)_3Si(CH_2)_3C$ (H)  $(X) - C_6H_5$ ,  $(CH_3O)$ ,  $(CH_3) Si$  $(CH_2)_3C(H)(X)_3-C_6H_5$ ,  $(CH_3O)_3Si$  $(CH_{2})_{4}C(H)(X) - C_{5}H_{5}, (CH_{3}O)_{2}(C$ 

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ 素、Rは炭素数1~20のアルキル基、アリール基、ア ラルキル基)等が挙げられる。

 $H_3$ ) S i (CH<sub>2</sub>)  $_4$ C (H) (X)  $-C_6H_5$ .

【0050】上記ヒドロキシル基を持つ有機ハロゲン化 物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に限 定されず、下記のようなものが例示される。

 $HO-(CH_2)_{n}-OC(O)C(H)(R)(X)$ (上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ 素、Rは水素原子または炭素数1~20のアルキル基、 アリール基、アラルキル基、nは1~20の整数)上記 アミノ基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化ス ルホニル化合物としては特に限定されず、下記のような ものが例示される。

 $*(X) - C_6H_4 - (CH_2)_7 - O - (CH_2)_7Si(O$  $CH_{3})_{3}$ , o, m,  $p-XCH_{2}-C_{6}H_{4}-O-(C_{1})$  $H_2$ )  $_3$ S  $_1$  (OCH $_3$ )  $_3$ , o, m, p-CH $_3$ C (H)  $(X) - C_6H_4 - O - (CH_2)_3Si_1(OCH_3)_3$ o, m,  $p-CH_1CH_2C(H)(X)-C_6H_4-O (CH_2)_3 - Si(OCH_3)_3$ , o, m, p-XCH<sub>2</sub>  $-C_{1}H_{1}-O-(CH_{2})_{2}-O-(CH_{2})_{3}-Si(O$  $CH_{3}$ ), o, m, p- $CH_{3}C$  (H) (X)  $-C_{6}H_{4}$  $-O-(CH_2)_2-O-(CH_2)_3Si(OCH_1)_3$ o, m,  $p-CH_3CH_2C(H)(X)-C_6H_4-O (CH_1)_1 - O - (CH_1)_3 S i (OCH_3)_3$ (上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ 素)等が挙げられる。

【0049】上記架橋性シリル基を有する有機ハロゲン 化物としてはさらに、一般式11で示される構造を有す るものが例示される。

 $(R^{14})_{3-a}(Y)_aSi - [OSi(R^{13})_{2-b}(Y)_b]_a - CH_2 - C(H)$ 

 $H_2N - (CH_2)_n - OC(O)C(H)(R)(X)$ (上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ 素、Rは水素原子または炭素数1~20のアルキル基、 アリール基、アラルキル基、nは1~20の整数) 上記エポキシ基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲ ン化スルホニル化合物としては特に限定されず、下記の ようなものが例示される。

[0051] 【化4】

30

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ 素、Rは水素原子または炭素数1~20のアルキル基、 アリール基、アラルキル基、nは1~20の整数)この 重合法を用いてビニル系重合体を得るために、開始点を 2個以上有する有機ハロゲン化物、またはハロゲン化ス ルホニル化合物が開始剤として用いると、生長末端を2 40 つ有する重合体が得られる。それらの具体例としては、  $o-, m-, p-XCH_2-C_5H_4-CH_2X, o-, m$  $-, p-CH_3C(H)(X)-C_6H_4-C(H)$  $(X) CH_{3}, o-, m-, p-(CH_{3}) {}_{2}C(X) C_6H_4-C(X)(CH_3)_2$ (ただし、上記式中、C。H、はフェニレン基を表す。X は塩素、臭素、またはヨウ素を表す)  $RO_2C-C(H)(X)-(CH_2)_n-C(H)$  $(X) - CO_1R$ ,  $RO_2C - C(CH_3)(X) - (C$  $H_{2}$ )  $_{n}$  - C ( $CH_{3}$ ) (X) -  $CO_{2}R$ , RC (O) - C50 (H)  $(X) - (CH_2) - C(H) (X) - C(O)$ 

 $R, RC(O) - C(CH_3)(X) - (CH_2)_n - C$  $(CH_{3})(X)-C(O)R$ 

19

(上記式中、Rは炭素数1~20のアルキル基、アリー ル基またはアラルキル基を表す。nは0~20の整数を 表し、Xは塩素、臭素、ヨウ素を表す)

 $XCH_2-C(O)-CH_2X, H_3C-C(H)(X)$  $-C(O) - C(H)(X) - CH_{1}(H_{1}C)_{1}C$  $(X) - C(O) - C(X)(CH_1)_1, C_6H_5C$ (H) (X) - (CH<sub>2</sub>) - C(H) (X) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>0~20の整数を表す)

 $XCH_{2}CO_{2} - (CH_{2})_{n} - OCOCH_{2}X, CH_{3}C$ (H)  $(X) CO_2 - (CH_2)_n - OCOC(H)$  $(X) CH_{3}, (CH_{3})_{2}C(X) CO_{2} - (CH_{2})_{3} OCOC(X)(CH_3)$ 

(上記式中、nは1~20の整数を表す)

 $XCH_{2}C$  (O) C (O)  $CH_{2}X$ ,  $CH_{3}C$  (H)  $(X) C (O) C (O) C (H) (X) CH_{3}, (C)$  $H_{1}$ ,  $C(X)C(O)C(O)C(X)(CH_{1})$ , o-, m-, p-XCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-OCOCH<sub>2</sub> $X, o-, m-, p-CH_3C(H)(X)CO_2-C_6$  $H_4$ -OCOC (H) (X)  $CH_3$ , o-, m-, p- $(CH_3)$ , C(X)  $CO_2$   $-C_6H_4$  -OCOC(X) $(CH_3)_2$ , o-, m-, p-XSO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SO<sub>2</sub>

(上記式中、Xは塩素、臭素、またはヨウ素を表す) 重合触媒として用いられる遷移金属錯体としては特に限 定されないが、好ましくは周期律表第7族、8族、9 族、10族、または11族元素を中心金属とする金属錯 体錯体である。更に好ましいものとして、0価の銅、1 価の銅、2価のルテニウム、2価の鉄又は2価のニッケ ルの錯体が挙げられる。なかでも、銅の錯体が好まし い。1価の銅化合物を具体的に例示するならば、塩化第 一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、シアン化第一銅、酸 化第一銅、過塩素酸第一銅等である。銅化合物を用いる 場合、触媒活性を高めるために2,2′-ビビリジル及 びその誘導体、1,10-フェナントロリン及びその誘 導体、テトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジ エチレントリアミン、ヘキサメチルトリス(2-アミノ エチル) アミン等のポリアミン等の配位子が添加され る。また、2価の塩化ルテニウムのトリストリフェニル ホスフィン錯体(RuCl、(PPh,),)も触媒とし て好適である。ルテニウム化合物を触媒として用いる場 合は、活性化剤としてアルミニウムアルコキシド類が添 加される。更に、2価の鉄のビストリフェニルホスフィ ン錯体(FeCl, (PPh,),)、2価のニッケルの ビストリフェニルホスフィン錯体(NiCl, (PP h<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)、及び、2価のニッケルのビストリブチルホス フィン錯体 (NiBr, (PBu,),) も、触媒として 好適である。

【0052】この重合において用いられるビニル系のモ ノマーとしては特に制約はなく、既に例示したものをす べて好適に用いることができる。

【0053】上記重合反応は、無溶媒又は各種の溶媒中 で行うことができる。溶媒としては、例えば、ベンゼ ン、トルエン等の炭化水素系溶媒;ジエチルエーテル、 テトラヒドロフラン、ジフェニルエーテル、アニソー ル、ジメトキシベンゼン等のエーテル系溶媒;塩化メチ レン、クロロホルム、クロロベンゼン等のハロゲン化炭 (上記式中、Xは塩素、臭素またはヨウ素を表し、nは 10 化水素系溶媒;アセトン、メチルエチルケトン、メチル イソブチルケトン等のケトン系溶媒;メタノール、エタ ノール、プロパノール、イソプロパノール、n-ブチル アルコール、tert‐ブチルアルコール等のアルコー ル系溶媒;アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾ ニトリル等のニトリル系溶媒; 酢酸エチル、酢酸ブチル 等のエステル系溶媒;エチレンカーボネート、プロピレ ンカーボネート等のカーボネート系溶媒等が挙げられ る。これらは、単独又は2種以上を混合して用いること ができる。また、エマルジョン系もしくは超臨界流体C 20 〇、を媒体とする系においても重合を行うことができ

> 【0054】この重合は、限定はされないが、0~20 0℃の範囲で行うことができ、好ましくは、室温~15 O ℃の範囲である。

<重合体(1)の末端官能基の導入の概要>以下に、重 合体(1)の末端官能基の導入について説明する。

【0055】本発明の重合体(Ⅰ)の末端に一般式1で 示される基を導入する方法としては、限定はされない が、以下のような方法が挙げられる。

◎ 一般式2で表される末端構造を有するオレフィン系重 合体と、一般式3で示される化合物との反応による方 法。

 $-CR^1R^2X$  (2)

(式中、R¹、R¹は、ビニル系モノマーのエチレン性不 飽和基に結合した基。Xは、塩素、臭素、又は、ヨウ素 を表す。)

 $M^{-}OC(O)C(R) = CH_{2}(3)$ 

(式中、Rは水素、または、炭素数1~20の有機基を 表す。M<sup>+</sup>はアルカリ金属、または4級アンモニウムイ 40 オンを表す。)

②末端に水酸基を有するビニル系重合体と、一般式4で 示される化合物との反応による方法。

 $XC(0)C(R) = CH_{2}(4)$ 

(式中、Rは水素、または、炭素数1~20の有機基を 表す。Xは塩素、臭素、または水酸基を表す。) ③末端に水酸基を有するビニル系重合体に、ジイソシア ネート化合物を反応させ、残存イソシアネート基と一般 式5で示される化合物との反応による方法。HO-R' -OC(O)C(R)=CH<sub>2</sub>(5)(式中、Rは水 50 素、または、炭素数1~20の有機基を表す。R'は炭 素数2~20の2価の有機基を表す。)

④少なくとも一つの末端にシラノール基を有するビニル 系重合体 ( I I ) に一般式 6 で表わされるケイ素化合物 を反応による方法。

21

 $XSiR_2-G-C(O)C(L)=CH_2(6)$ 

(式中、Rは1~14の炭素原子を有する炭化水素基ま たは1~10の炭素原子を有するハロゲン化炭化水素基 から独立に選択され、Xは加水分解性基であり、Gは1 ~4の炭素原子を有するアルキレンオキシド基であり、 およびLは水素原子または炭素数1~20の有機基より 10 ❷末端に水酸基を有するビニル系重合体と、一般式4で 選択される)

以下にこれらの各方法について詳細に説明する。

<重合体(1)の末端官能基の導入◆>上記◆の方法に ついて説明する。

①一般式2で表される末端構造を有するオレフィン系重 合体と、一般式3で示される化合物との反応による方 法。

 $-CR^1R^2X$  (2)

(式中、R¹、R¹は、ビニル系モノマーのエチレン性不 飽和基に結合した基。Xは、塩素、臭素、又は、ヨウ素 20 を表す。)

 $M^{-}OC(O)C(R) = CH_{2}(3)$ 

(式中、Rは水素、または、炭素数1~20の有機基を 表す。M<sup>+</sup>はアルカリ金属、または4級アンモニウムイ オンを表す。)

一般式2で表される末端構造を有するビニル系重合体 は、上述した有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スル ホニル化合物を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニ ル系モノマーを重合する方法、あるいは、ハロゲン化合 物を連鎖移動剤としてビニル系モノマーを重合する方法 30 により製造されるが、好ましくは前者である。

【0056】一般式3で表される化合物としては特に限 定されないが、Rの具体例としては、例えば、-H、- $CH_{1}$ ,  $-CH_{2}CH_{3}$ ,  $-(CH_{2})$ ,  $CH_{3}$  (n t t  $2 \sim 1$ 9の整数を表す)、-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>、-CH<sub>2</sub>OH、-CN、 等が挙げられ、好ましくは-H、-CH,である。M'は オキシアニオンの対カチオンであり、M<sup>+</sup>の種類として はアルカリ金属イオン、具体的にはリチウムイオン、ナ トリウムイオン、カリウムイオン、および4級アンモニ ウムイオンが挙げられる。4級アンモニウムイオンとし 40 てはテトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルア ンモニウムイオン、テトラベンジルアンモニウムイオ ン、トリメチルドデシルアンモニウムイオン、テトラブ チルアンモニウムイオンおよびジメチルピペリジニウム イオン等が挙げられ、好ましくはナトリウムイオン、カ リウムイオンである。一般式3のオキシアニオンの使用 量は、一般式2のハロゲン末端に対して、好ましくは1 ~5 当量、更に好ましくは1.0~1.2当量である。 この反応を実施する溶媒としては特に限定はされない が、求核置換反応であるため極性溶媒が好ましく、例え 50 分子中に重合性の低いアルケニル基および水酸基を有す

は、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテ ル、アセトン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルム アミド、ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホリ ックトリアミド、アセトニトリル、等が用いられる。反 応を行う温度は限定されないが、一般に0~70℃で、 重合性の末端基を保持するために好ましくは50℃以 下、更に好ましくは室温で行う。

<重合体(1)の末端官能基の導入②>上記②の方法に ついて説明する。

示される化合物との反応による方法。

 $XC(0)C(R) = CH_{2}(4)$ 

(式中、Rは水素、または、炭素数1~20の有機基を 表す。Xは塩素、臭素、または水酸基を表す。) 一般式4で表される化合物としては特に限定されない が、Rの具体例としては、例えば、-H、-CH,、-

CH, CH, - (CH,), CH, (nは2~19の整数 を表す)、-C。H、、-CH、OH、-CN、等が挙げ られ、好ましくは-H、-CH<sub>3</sub>である。

【0057】末端に水酸基を有するビニル系重合体は、 上述した有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニ ル化合物を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系 モノマーを重合する方法、あるいは、水酸基を持つ化合 物を連鎖移動剤としてビニル系モノマーを重合する方法 により製造されるが、好ましくは前者である。これらの 方法により末端に水酸基を有するビニル系重合体を製造 する方法は限定されないが、以下のような方法が例示さ れる。

【0058】(a)リビングラジカル重合によりビニル 系重合体を合成する際に、下記一般式12等で表される 一分子中に重合性のアルケニル基および水酸基を併せ持 つ化合物を第2のモノマーとして反応させる方法。

 $H_2C = C(R^{15}) - R^{16} - R^{17} - OH(12)$ 

(式中、R11は炭素数1~20の有機基で水素またはメ チル基が好ましく、互いに同一であっても異なっていて もよい。R15は-C(O)O-(エステル基)、または o-, m-もしくはp-フェニレン基を表す。R17は直 接結合、または1個以上のエーテル結合を有していても よい炭素数1~20の2価の有機基を表す。R16がエス テル基のものは(メタ)アクリレート系化合物、R16が フェニレン基のものはスチレン系の化合物である。) なお、一分子中に重合性のアルケニル基および水酸基を 併せ持つ化合物を反応させる時期に制限はないが、特に ゴム的な性質を期待する場合には重合反応の終期あるい は所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとし て反応させるのが好ましい。

【0059】(b)リビングラジカル重合によりビニル 系重合体を合成する際に、重合反応の終期あるいは所定 のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして、一

る化合物を反応させる方法。

【0060】このような化合物としては特に限定されな いが、一般式13に示される化合物等が挙げられる。  $H_1C = C(R^{15}) - R^{15} - OH(13)$ 

23

(式中、R\*\*は上述したものと同様である。R\*\*は1個 以上のエーテル結合を含んでいてもよい炭素数1~20 の2価の有機基を表す。)

上記一般式13に示される化合物としては特に限定され ないが、入手が容易であるということから、10-ウン デセノール、5 - ヘキセノール、アリルアルコールのよ 10 うなアルケニルアルコールが好ましい。

(c)特開平4-132706号公報などに開示される ような方法で、原子移動ラジカル重合により得られる一 般式2で表される炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個 に有するビニル系重合体のハロゲンを、加水分解あるい は水酸基含有化合物と反応させることにより、末端に水 酸基を導入する方法。

(d)原子移動ラジカル重合により得られる一般式2で 表される炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビ ニル系重合体に、一般式14に挙げられるような水酸基 20 を有する安定化カルバニオンを反応させてハロゲンを置 換する方法。

[0061]

 $M^+C^-(R^{23})(R^{24})-R^{18}-OH(14)$ (式中、R18は上述したものと同様である。R23および R''はともにカルバニオンC'を安定化する電子吸引 基、または一方が上記電子吸引基で他方が水素または炭 素数1~10のアルキル基もしくはフェニル基を表す。 R''およびR''の電子吸引基としては、-CO,R(エ ステル基)、-C(O)R(ケト基)、-CON (R<sub>2</sub>) (アミド基)、-COSR (チオエステル

基)、-CN(ニトリル基)、-NO、(ニトロ基)等 が挙げられる。置換基Rは炭素数1~20のアルキル 基、炭素数6~20のアリール基または炭素数7~20 のアラルキル基であり、好ましくは炭素数1~10のア ルキル基もしくはフェニル基である。R'iおよびR''と しては、-CO,R、-C(O)Rおよび-CNが特に 好ましい。)

(e)原子移動ラジカル重合により得られる一般式2で ニル系重合体に、例えば亜鉛のような金属単体あるいは 有機金属化合物を作用させてエノレートアニオンを調製 し、しかる後にアルデヒド類、又はケトン類を反応させ る方法。

【0062】(f)重合体末端のハロゲン、好ましくは 一般式2で表されるハロゲンを少なくとも1個有するビ ニル系重合体に、下記一般式15等で表される水酸基含 有オキシアニオン又は下記一般式16等で表される水酸 基含有カルボキシレートアニオンを反応させて、上記ハ ロゲンを水酸基含有置換基に置換する方法。HO-R<sup>18</sup>

-O-M' (15) (式中、R'\*およびM'は上述したも のと同様である。)

 $HO-R^{18}-C$  (O)  $O-M^{*}$  (16)

(式中、R<sup>1</sup> およびM<sup>1</sup>は上述したものと同様であ る。)

本発明では(a)~(b)のような水酸基を導入する方 法にハロゲンが直接関与しない場合、制御がより容易で ある点から(b)の方法がさらに好ましい。

【0063】また(c)~(f)のような炭素-ハロゲ ン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体のハロゲ ンを変換することにより水酸基を導入する場合は、制御 がより容易である点から(f)の方法がさらに好まし

<重合体(Ⅰ)の末端官能基の導入3>上記3の方法に ついて説明する。

③末端に水酸基を有するビニル系重合体に、ジイソシア ネート化合物を反応させ、残存イソシアネート基と一般 式5で示される化合物との反応による方法。HO-R' -OC(O)C(R)=CH, (5)(式中、Rは水 素、または、炭素数1~20の有機基を表す。R'は炭 素数2~20の2価の有機基を表す。)

一般式5で表される化合物としては特に限定されない が、Rの具体例としては、例えば、-H、-CH<sub>3</sub>、-CH<sub>1</sub>CH<sub>1</sub>、- (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CH<sub>3</sub>(nは2~19の整数 を表す)、-C,H,、-CH,OH、-CN、等が挙げ られ、好ましくは-H、-CH,である。具体的な化合 物としては、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピルが挙 げられる。

【0064】末端に水酸基を有するビニル系重合体は、 30 上記の通り。

【0065】ジイソシアネート化合物は、特に限定され ないが、従来公知のものをいずれも使用することがで き、例えば、トルイレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチルジイ ソシアネート、キシリレンジイソシアネート、メタキシ リレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシ アネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート、 水素化トルイレンジイソシアネート、水素化キシリレン ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等のイ 表される炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビ 40 ソシアネート化合物;等を挙げることができる。これら は、単独で使用しうるほか、2種以上を併用することも できる。またブロックイソシアネートを使用しても構わ ない。

> 【0066】よりすぐれた耐候性を生かすためには、多 官能イソシアネート化合物(b)としては、例えば、へ キサメチレンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタ ンジイソシアネート等の芳香環を有しないジイソシアネ ート化合物を用いるのが好ましい。

<重合体(I)の末端官能基の導入@>上記@の方法に 50 ついて説明する。

(14)

**④少なくとも一つの末端にシラノール基を有するビニル 系重合体(II)に一般式6で表わされるケイ素化合物** を反応による方法。

 $XSiR_2-G-C(O)C(L)=CH_2(6)$ (式中、Rは1~14の炭素原子を有する炭化水素基ま たは1~10の炭素原子を有するハロゲン化炭化水素基 から独立に選択され、Xは加水分解性基であり、Gは1\*

(式中、R'およびR'は、いずれも炭素数1~20のア 7~20のアラルキル基、または(R'),Si-(R) は炭素数1~20の1価の炭化水素基であって、 3個のR'は同一であってもよく、異なっていてもよ い)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、R<sup>3</sup>ま たはR'が2個以上存在するとき、それらは同一であっ てもよく、異なっていてもよい。Yは水酸基を示す。a は0, 1, 2, または3を、また、bは0, 1, または 2を示す。mは0~19の整数である。ただし、a+m

限定はされないが、一般式7においてm=0であるシラ 20 ノール基が好ましい。

b ≥ 1 であることを満足するものとする。)

【0068】R'およびR'の具体例としては、限定はさ れないが、次のようなものが挙げられる。

 $CH_{1}$ , -CH ( $CH_{2}CH_{3}$ ) - ( $CH_{2}$ )  $_{\parallel}$   $-CH_{3}$ , - $CH(CH_2CH_3)_2$ ,  $-C(CH_3)_2$ - $(CH_2)_n$ - $CH_{3}$ , -C  $(CH_{3})$   $(CH_{2}CH_{3})$  -  $(CH_{2})$   $_{n}$  - C $H_3$ ,  $-C_6H_5$ ,  $-C_6H_5$  ( $CH_3$ ),  $-C_6H_5$  (C $H_1$ )<sub>2</sub>, - ( $CH_2$ )<sub>1</sub>- $C_6H_5$ , - ( $CH_2$ )<sub>1</sub>- $C_6H_5$  $(CH_3)$ ,  $-(CH_2)_n - C_6H_5(CH_3)_2$ 

(nは0以上の整数で、各基の合計炭素数は20以下) 重合体(II)のシラノール基としては、さらに具体的 には、-Si(CH,),OH基が好ましい。

【0069】以下に少なくとも一つの末端にシラノール 基を有するビニル系重合体(II)の製造法について説 明するが、ことに示される方法に限定されるものではな い。シラノール含有重合体の適当な合成法については、 Advances in Inorganic Che mistry vol. 42, p. 142 (19 95) のP. D. Lickissの論文を参照できる。 【0070】基本的には、重合体(II)は、限定はさ※

 $H_2C = C(R^{15}) - R^{16} - R^{17} - C(R^{15}) = CH_2(17)$ 

(式中、R15は上述したものと同様である。R16は-C (○) ○ - (エステル基)、またはo -, m - もしくは p-フェニレン基を表す。R<sup>17</sup>は直接結合、または1個 以上のエーテル結合を有していてもよい炭素数1~20 の2価の有機基を表す。R16がエステル基のものは(メ タ) アクリレート系化合物、R16がフェニレン基のもの はスチレン系の化合物である。)

\*~4の炭素原子を有するアルキレンオキシド基であり、 およびしは水素原子または炭素数1~20の有機基より 選択される)

以下に、少なくとも一つの末端にシラノール基を有する ビニル系重合体(II)について説明する。

【0067】重合体(II)のシラノール基は、限定は されないが、一般式7で示されるものが例示される。

 $-[Si(R^3)_{2-b}(Y)_bO]_u-Si(R^4)_{3-a}(Y)_a(7)$ 

※れないが、ビニル系モノマーの重合を行い、これになん ルキル基、炭素数6~20のアリール基、または炭素数 10 らかの方法でアルケニル基を末端に導入し、加水分解性 基とヒドロシリル基を併せ持つケイ素化合物でヒドロシ リル化反応を行い、続いてこの加水分解性基を加水分解 し、シラノール基に変換することにより製造される。 【0071】との工程について詳細に説明する。

#### アルケニル基導入

末端にアルケニル基を少なくとも1個有するビニル系重 合体の製造方法は、以下の(A)~(C)において具体 的に例示して説明するがこれらに限定されるものではな

(A) ラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際 に、重合体主鎖に直接アルケニル基を導入する方法。

(B) ハロゲンを少なくとも1個有するビニル系重合体 を用いて、このハロゲンをアルケニル基含有官能基に置 換する方法。このハロゲン基としては、限定はされない が、一般式2で示されるものが好ましい。

 $-C(R^1)(R^2)(X)(2)$ 

(式中、R'およびR'はビニル系モノマーのエチレン性 不飽和基に結合した基を表す。Xは塩素、臭素またはヨ ウ素を表す。)

(C) 水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体を 用いて、この水酸基をアルケニル基含有官能基に置換す る方法。

【0072】上記合成法(A)の重合体主鎖に直接アル ケニル基を導入する方法としては特に限定されないが、 具体的には次に述べる(A-a)~(A-b)の方法な どを挙げることができる。

【0073】(A-a)リビングラジカル重合によりビ ニル系重合体を合成する際に、所定のビニル系モノマー とともに、下記一般式17等で表される一分子中に重合 40 性のアルケニル基および重合性の低いアルケニル基を併 せ持つ化合物をも反応させる方法。

レン、プロピレン等のアルキレン基; o-, m-, p-フェニレン基:ベンジル基等のアラルキル基:-CH, CH,-〇-CH,-や-〇-CH,-等のエーテル結合 を含むアルキレン基等が例示される。

【0074】上記一般式17の化合物の中でも、入手が 容易であるという点から下記のものが好ましい。

 $H_1C = C(H)C(O)O(CH_1)_n - CH = CH_1$ 

上記一般式17におけるR<sup>1</sup>7としては、メチレン、エチ 50 H<sub>2</sub>C=C(CH<sub>3</sub>)C(O)O(CH<sub>2</sub>)。-CH=CH

27

上記の各式において、nは0~20の整数を表す。  $H_2C = C (H) C (O) O (CH_2)_0 - O - (CH_2)$  $_{\bullet}$ CH=CH,  $_{\bullet}$  H, C=C (CH, ) C (O) O (C  $H_2$ )  $_n - O - (CH_2) _n CH = CH_2$ 

上記の各式において、nは1~20の整数、mは0~2 0の整数を表す。

o-, m-, p-ジビニルベンゼン、o-, m-, p- $H_{1}C = CH - C_{6}H_{4} - CH_{2}CH = CH_{2}, o-, m$  $-, p-H_2C=CH-C_6H_4-CH_2-C(CH_3)=$  $CH_{2}$ , o-, m-, p- $H_{2}C = CH - C_{5}H_{4} - CH_{2}$  $CH_1CH=CH_2$ , o-, m-, p- $H_1C=CH-C_6$  $H_1 - OCH_2CH = CH_2$ , o-, m-,  $p-H_2C = C$  $H-C_6H_4-OCH_2-C(CH_3)=CH_2, o-, m$ -,  $p-H_{2}C = CH-C_{5}H_{4}-OCH_{2}CH_{2}CH = C$  $H_2$ , o-, m-, p- $H_2$ C=C(C $H_3$ )-C<sub>6</sub> $H_4$ - $C(CH_1) = CH_2, o-, m-, p-H_2C=C(C$  $H_{3}$ )  $-C_{6}H_{4}-CH_{2}CH=CH_{2}$ , o-, m-, p- $H_2C = C (CH_3) - C_6H_4 - CH_2C (CH_3) = CH$ 

 $_{2}$ , o-, m-, p- $H_{2}$ C=C(C $H_{3}$ )- $C_{6}H_{4}$ -C \*20  $H_2C = C (R^{15}) - R^{18} - C (R^{15}) = CH_2 (18)$ 

(式中、R15は上述したものと同様である。R18は1個 以上のエーテル結合を含んでいてもよい炭素数1~20 の2価の有機基を表す。)

上記一般式18に示される化合物としては特に限定され ないが、入手が容易であるということから、1,5-へ キサジエン、1,7-オクタジエン、1,9-デカジエ ンが好ましい。

【0078】上記合成法(A)の重合体主鎖に直接アル ケニル基を導入することによる、アルケニル基を少なく とも1個有するビニル系重合体の合成方法においては、 一分子当たりに導入されるアルケニル基の制御がより容 易である点から(A-b)の方法が好ましい。

【0079】上記合成法(B)における重合体末端のハ ロゲン、好ましくは一般式2で表されるハロゲンを少な くとも1個有するビニル系重合体の合成法は原子移動ラ ジカル重合法が好ましい。この重合体のハロゲンをアル※

 $H_2C = C(R^{15}) C(R^{19}) (R^{20}) Sn(R^{21}), (19)$ 

(式中、R<sup>1</sup>'は上述したものと同様である。R<sup>1</sup>'および R'oは水素、または炭素数1~10のアルキル基、炭素 数6~10のアリール基、または炭素数7~10のアラ ルキル基を表し、これらは互いに同じであっても異なっ ていてもよい。R\*1は、炭素数1~10のアルキル基、 アリール基、またはアラルキル基を表す。)

【0083】上記一般式19の有機錫化合物の具体例を 示すならば、アリルトリブチル錫、アリルトリメチル 錫、アリルトリ (n-オクチル) 錫、アリルトリ (シク★

 $M^+C^-(R^{23})(R^{24})-R^{18}-C(R^{15})=CH_2(20)$ 

(式中、R''、R'''、R'''およびR''は上述したものと 同様である。M<sup>+</sup>はアルカリ金属イオンまたは4級アン

 $*H_1CH_2CH=CH_2$ , o-, m-, p- $H_2C=C$  (C  $H_{3}$ )  $-C_{6}H_{4}-OCH_{2}CH=CH_{2}$ , o-, m-, p  $-H_{1}C=C(CH_{1})-C_{6}H_{4}-OCH_{1}-C(CH_{1})$  $=CH_{1}$ , o-, m-, p- $H_{2}C=C(CH_{3})-C_{6}H$ -OCH,CH,CH=CH

上記の各式において、C。H。はフェニレン基を表す。

【0075】なお、上記重合性のアルケニル基および重 合性の低いアルケニル基を併せ持つ化合物を反応させる 時期としては特に制限はないが、リビングラジカル重合 において、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反 応終了後に、第2のモノマーとして反応させるのが好ま しい。

【0076】(A-b)リビングラジカル重合によりビ ニル系重合体を合成する際に、重合反応の終期あるいは 所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとし て、重合性の低いアルケニル基を少なくとも2個有する 化合物を過剰量反応させる方法。

【0077】このような化合物としては特に限定されな いが、一般式18に示される化合物等が挙げられる。

※ ケニル基含有官能基に置換する方法としては特に限定さ れないが、具体的には次に述べる(B-a)~(Bd) の方法などを挙げることができる。

【0080】(B-a) 重合体末端のハロゲン、好まし くは一般式2で表されるハロゲンを少なくとも1個有す るビニル系重合体にアルケニル基を有する各種の有機金 属化合物を作用させてハロゲンを置換する方法。

【0081】このような有機金属化合物としては、有機 リチウム、有機ナトリウム、有機カリウム、有機マグネ シウム、有機錫、有機ケイ素、有機亜鉛、有機銅等が挙 げられる。特に一般式2のハロゲンと選択的に反応し、 カルボニル基との反応性が低いという点で、有機錫、有 機銅化合物が好ましい。

【0082】アルケニル基を有する有機錫化合物として は、特に制限はないが、下記一般式19で示される化合 物が好ましい。

★ロヘキシル)錫等が例示される。 アルケニル基を有す 40 る有機銅化合物としては、ジビニル銅リチウム、ジアリ ル銅リチウム、ジイソプロペニル銅リチウム等が例示さ れる。

【0084】(B-b) 重合体末端のハロゲン、好まし くは一般式2で表されるハロゲンを少なくとも1個有す るビニル系重合体に、下記一般式20等で表されるアル ケニル基を有する安定化カルバニオンを反応させてハロ ゲンを置換する方法。

モニウムイオンを表す。)

50 アルカリ金属イオンとしてはリチウムイオン、ナトリウ

30

ムイオン、カリウムイオンが、また、4級アンモニウム イオンとしては、テトラメチルアンモニウムイオン、テ トラエチルアンモニウムイオン、トリメチルベンジルア ンモニウムイオン、トリメチルドデシルアンモニウムイ オン、テトラブチルアンモニウムイオン等が具体例とし て挙げられる。

【0085】上記一般式20のカルバニオンは、その前 駆体に対して塩基性化合物を作用させ、活性プロトンを 引き抜くことによって得ることができる。

【0086】一般式20のカルバニオンの前駆化合物と 10 しては以下のような化合物が例示できる。

 $H_1C = CH - CH (CO_1CH_1)_1$ ,  $H_1C = CH - C$ H(CO,C,H,),H,C=CH-(CH,),CH $(CO_1CH_1)_1$ ,  $H_1C=CH-(CH_1)_nCH(CO$  $_{2}C_{2}H_{5})_{2}$ , o-, m-, p- $H_{2}C=CH-C_{5}H_{4} CH (CO_2CH_3)_2, o-, m-, p-H_2C=CH C_6H_4-CH(CO_2C_2H_5)_2$ , o-, m-, p-H<sub>2</sub>  $C = CH - C_6H_4 - CH_2CH (CO_2CH_3)_2$ , o-,  $m-, p-H_2C=CH-C_6H_4-CH_2CH_1CO_2C_2$  $H_s$ )<sub>2</sub>,  $H_2C = CH - CH (C (O) CH_3) (CO<sub>2</sub>)$  $C_2H_5$ ),  $H_2C=CH-(CH_2)_nCH(C(O)C$  $H_3$ ) (CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>), o-, m-, p- $H_2$ C=CH  $-C_6H_4-CH(C(O)CH_3)(CO_2C_2H_5)$ , o -, m-, p- $H_2C$ =CH- $C_6H_4$ - $CH_2CH$ (C $(O) CH_3) (CO_2C_2H_5) \setminus H_2C = CH - CH$  $(C (O) CH_3)_2, H_2C = CH - (CH_2)_nCH$  $(C (O) CH_3)_2, o-, m-, p-H_2C=CH C_5H_4-CH(C(O)CH_3)_2$ , o-, m-, p-H  $_{2}C = CH - C_{6}H_{4} - CH_{2}CH (C (O) CH_{3})_{2}, H$  $_{2}C = CH - CH (CN) (CO_{2}C_{2}H_{5}), H_{2}C = C$  $H-(CH_2)_nCH(CN)(CO_2C_2H_5)_{,0}$  $m-, p-H_2C=CH-C_6H_4-CH(CN)(CO_2)$  $C_2H_5$ ), o-, m-, p- $H_2C=CH-C_5H_4-C$  $H_2CH$  (CN) (CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>),  $H_2C=CH-CH$  $(CN)_{2}$ ,  $H_{2}C=CH-(CH_{2})_{n}CH(CN)_{2}$ ,  $o-, m-, p-H_2C=CH-C_6H_4-CH$  (C N)  $_{1}$ , o-, m-, p- $H_{2}$ C =  $CH-C_{6}H_{4}-CH_{2}$  $CH (CN)_{2}, H_{2}C = CH - (CH_{2})_{n}NO_{2}, o$  $-, m-, p-H_2C=CH-C_6H_4-CH_2NO_2, o$ -, m-, p- $H_2$ C=CH- $C_6H_4$ - $CH_2$ C $H_2$ N  $O_2$ ,  $H_2C = CH - CH(C_6H_5)(CO_2C_2H_5)$ ,  $H_2C = CH - (CH_2)_n CH (C_6H_5) (CO_2C$  $_{2}H_{5}$ ), o-, m-, p- $H_{2}C = CH - C_{6}H_{4} - CH$  $(C_6H_5)$   $(CO_2C_2H_5)$ , o-, m-, p-H<sub>2</sub>C=  $CH-C_6H_4-CH_2CH(C_6H_5)(CO_2C_2H_5)$ 上記式中、nは1~10の整数を表す。

【0087】上記化合物からプロトンを引き抜き一般式 20のカルバニオンとするためには各種の塩基性化合物 が使用される。これらの塩基性化合物としては以下のよ うな化合物が例示できる。ナトリウム、カリウム、リチ 50

ウム等のアルカリ金属;ナトリウムメトキシド、カリウ ムメトキシド、リチウムメトキシド、ナトリウムエトキ シド、カリウムエトキシド、リチウムエトキシド、ナト リウムーtertーブトキシド、カリウムーtert-ブトキシド等の金属アルコキシド;炭酸ナトリウム、炭 酸カリウム、炭酸リチウム、炭酸水素ナトリウム等の炭 酸塩:水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の水酸化 物:水素化ナトリウム、水素化カリウム、メチルリチウ ム、エチルリチウム等の水素化物:n-ブチルリチウ ム、tert-ブチルリチウム、リチウムジイソプロピ ルアミド、リチウムヘキサメチルジシラジド等の有機金 属;アンモニア;トリメチルアミン、トリエチルアミ ン、トリブチルアミン等のアルキルアミン; テトラメチ ルエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミ ン等のポリアミン; ピリジン、ピコリン等のピリジン系 化合物等塩基性化合物の使用量は前駆物質に対して当量 または小過剰量用いればよく、好ましくは1~1.2当

【0088】上記のカルバニオンとして4級アンモニウム塩も使用できる。この場合、カルボン酸化合物のアルカリ金属塩であるものを調製し、これに4級アンモニウムハライドを作用させることによって得られる。4級アンモニウムハライドとしては、テトラメチルアンモニウムハライド、テトラエチルアンモニウムハライド、トリメチルドデシルアンモニウムハライド、テトラブチルアンモニウムハライド等が例示される。

【0089】上記前駆化合物と塩基性化合物を反応させ る際に用いられる溶媒としては、例えば、ベンゼン、ト 30 ルエン等の炭化水素系溶媒;ジエチルエーテル、テトラ ヒドロフラン、ジフェニルエーテル、アニソール、ジメ トキシベンゼン等のエーテル系溶媒;塩化メチレン、ク ロロホルム等のハロゲン化炭化水素系溶媒;アセトン、 メチルエチルケトン、メチルイソプチルケトン等のケト ン系溶媒;メタノール、エタノール、プロパノール、イ ソプロパノール、nープチルアルコール、tertーブ チルアルコール等のアルコール系溶媒;アセトニトリ ル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系 溶媒;酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒;エ 40 チレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカー ボネート系溶媒; ジメチルホルムアミド、ジメチルアセ トアミド等のアミド系溶媒;ジメチルスルホキシド等の スルホキシド系溶媒等が挙げられる。これらは、単独又 は2種以上を混合して用いることができる。

【0090】上記の前駆体に塩基性化合物を作用させる とにより一般式20で表されるカルバニオンが調製され、重合体末端のハロゲン、好ましくは一般式2のハロ ゲン末端を有するビニル系重合体と反応させることによ り、目的とするアルケニル基を末端に有するビニル系重 合体を得ることができる。

【0091】(B-c)重合体末端のハロゲン、好まし くは一般式2で表されるハロゲンを少なくとも1個有す るビニル系重合体に、金属単体あるいは有機金属化合物 を作用させてエノレートアニオンとし、しかる後に、ア ルケニル基を有する求電子化合物と反応させる方法。

31

【0092】金属単体としては、生成するエノレートア ニオンが他のエステル基を攻撃したり転移するような副 反応を起こしにくいという点で亜鉛が特に好ましい。ア ルケニル基を有する求電子化合物としては各種のものを 使用することができる。例えば、ハロゲンやアセチル基 10 のような脱離基を有するアルケニル基含有化合物、アル ケニル基を有するカルボニル化合物、アルケニル基を有 するイソシアネート化合物、アルケニル基を有する酸ハ ロゲン化物等である。これらのうち、ハロゲンやアセチ ル基のような脱離基を有するアルケニル基含有化合物を 用いると、主鎖に炭素以外の原子が導入されず、ビニル 系重合体の耐候性が失われないので好ましい。

【0093】(B-d)重合体末端のハロゲン、好まし くは一般式2で表されるハロゲンを少なくとも1個有す るビニル系重合体に、下記一般式21等で表されるアル 20 ケニル基含有オキシアニオン又は下記一般式22等で表 されるアルケニル基含有カルボキシレートアニオンを反 応させて、上記ハロゲンをアルケニル基含有置換基に置 換する方法。

 $CH_2 = C (R^{15}) - R^{18} - O^-M^+ (21)$ 式中、R15、R18およびM1は上述したものと同様であ る。

 $CH_2 = C (R^{15}) - R^{18} - C (O) O^-M^+ (22)$ 式中、R15、R18およびMtは上述したものと同様であ る。

【0094】一般式21および22で表されるオキシア ニオンの前駆化合物としては以下のような化合物:  $H_2C = CH - CH_2 - OH$ ,  $H_2C = CH - CH$  (C  $H_3$ ) -OH,  $H_2$ C = C (CH<sub>3</sub>) - CH<sub>2</sub> - OH,  $H_2$ C=CH-(CH<sub>2</sub>) -OH(nは、2~20の整数を 表す。)、H,C=CH-CH,-O-(CH,),-O  $H, H_2C = CH - C (O) O - (CH_2)_2 - OH, H_2$  $C = C (CH_3) - C (O) O - (CH_2)_2 - OH_0$  $-, m-, p-H_2C=CH-C_6H_4-CH_2-OH_5$ -, m-,  $p-H_2C=CH-CH_2-C_6H_4-CH_2-$ OH, o-, m-,  $p-H_2C=CH-CH_2-O-C_6$ H,-CH,-OH等のアルコール性水酸基含有化合物;  $o-, m-, p-H_2C=CH-C_6H_4-OH, o-,$  $m-, p-H_2C=CH-CH_2-C_6H_4-OH, o-,$ m-,  $p-H_2C=CH-CH_2-O-C_6H_4-OH等の$ フェノール性水酸基含有化合物;H<sub>2</sub>C=CH-C  $(O) - OH, H_2C = C (CH_3) - C (O) - OH, *$ 

 $R^{25}R^{26}C(X) - R^{27} - R^{17} - C(R^{15}) = CH_2(23)$ 

[0099]

式中、R11、R11およびXは上述したものと同様であ る。R''、R''は水素または炭素数1~20のアルキル 50 ラルキル基、または他端において相互に連結したものを

 $*H_1C=CH-CH_1-C(O)-OH, H_1C=CH-$ (CH₂) "-C(O) -OH(nは、2~20の整数を 表す。)、H,C=CH-(CH,),-OC(O)-(CH₂) "-C(O)-OH(m及びnは、同一又は異 なって、0~19の整数を表す。)、o-, m-, p- $H_2C = CH - C_6H_4 - C(O) - OH_5O - m - m - m$  $p - H_1C = CH - CH_1 - C_6H_4 - C(O) - OH_1$ -, m-,  $p-H_2C=CH-CH_2-O-C_6H_4-C$ (O) - OH, o-, m-, p-H, C=CH-(C) $H_{1}$ ),  $-OC(O) - C_{6}H_{4} - C(O) - OH(nt)$ 0~13の整数を表す。) 等のカルボキシル基含有化合 物;等が挙げられる。

32

【0095】上記の化合物からプロトンを引き抜き上記 一般式21あるいは22のアニオンとするためには各種 の塩基性化合物が使用され、その具体例としては、前述 の一般式20のカルバニオンを調製する際に用いられる 塩基性化合物がすべて好適に使用される。また、反応溶 媒についてもカルバニオンを調製する際に用いられるも のがすべて好適に使用される。

【0096】上記合成法(B)の中では、高い比率でア ルケニル基を導入することができることから、有機ハロ ゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物等を開始 剤、遷移金属錯体を触媒として用いる原子移動ラジカル 重合法によって得られた重合体末端のハロゲン、好まし くは一般式2で表されるハロゲンを少なくとも1個有す るビニル系重合体のハロゲンを(B-d)の方法により 変換することによりアルケニル基を導入する方法が好ま しい。(B-d)の方法の中では一般22等で表される アルケニル基含有カルボキシレートアニオンを反応させ る方法がより好ましい。

【0097】有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スル ホニル化合物等を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビ ニル系モノマーを重合する原子移動ラジカル重合法を用 いることを特徴とするビニル系重合体の製造法におい て、アルケニル基を有する有機ハロゲン化物を開始剤と して用いれば、片末端にアルケニル基を有し、他の末端 が重合体末端のハロゲン、好ましくは一般式2の構造を 有するビニル系重合体を得ることができる。このように して得られる重合体の停止末端のハロゲンをアルケニル 基含有置換基に変換すれば、両末端にアルケニル基を有 するビニル系重合体を得ることができる。その変換方法 としては、既に記載した方法を使用することができる。 【0098】アルケニル基を有する有機ハロゲン化物と しては特に制限はないが、例えば、下記一般式23に示 す構造を有するものが例示される。

基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のア

34

表す。R''は-C(O)O-(エステル基)、-C (O)-(ケト基)、またはo-, m-, p-フェニレン基を表す。

33

【0100】一般式23で表されるアルケニル基を有する有機ハロゲン化物の具体例としては、

XCH<sub>2</sub>C (O) O (CH<sub>2</sub>) , CH=CH<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>CC (H) (X) C (O) O (CH<sub>2</sub>) , CH=CH<sub>2</sub>, (H<sub>3</sub>C) , C (X) C (O) O (CH<sub>2</sub>) , CH=CH<sub>2</sub>, CH , CH , CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>C (H) (X) C (O) O (CH<sub>2</sub>) , CH=CH

【0101】 【化5】

CO<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CH=CH<sub>2</sub>

上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素を表す。nは $0\sim20$ の整数を表す。

XCH<sub>2</sub>C (O) O (CH<sub>2</sub>) ,O (CH<sub>2</sub>) ,CH=C H<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>CC (H) (X) C (O) O (CH<sub>2</sub>) ,O (C H<sub>2</sub>) ,CH=CH<sub>2</sub>, (H<sub>3</sub>C) ,C (X) C (O) O (CH<sub>2</sub>) ,O (CH<sub>2</sub>) ,CH=CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>C (H) (X) C (O) O (CH<sub>2</sub>) ,O (CH<sub>2</sub>) ,CH= CH<sub>2</sub>,

[0102] 【化6]

CO<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>·O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>CH=CH<sub>2</sub>

上記各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素を表す。nは $1\sim20$ の整数を、mは $0\sim20$ の整数を表 \*

式中、R<sup>15</sup>、R<sup>17</sup>、R<sup>25</sup>、R<sup>26</sup>、Xは上述したものと同様である。R<sup>28</sup>は、直接結合、-C(O)O-(エステル基)、-C(O)-(ケト基)、または、o-, m

-, p - フェニレン基を表す。

【0104】R¹¹は直接結合、または炭素数1~20の 402価の有機基(1個以上のエーテル結合を含んでいても良い)であるが、直接結合である場合は、ハロゲンの結合している炭素にビニル基が結合しており、ハロゲン化アリル化物である。この場合は、隣接ビニル基によって炭素ーハロゲン結合が活性化されているので、R¹゚としてC(O)O基やフェニレン基等を有する必要は必ずしもなく、直接結合であってもよい。R¹¹が直接結合でない場合は、炭素ーハロゲン結合を活性化するために、R⁴'としてはC(O)O基、C(O)基、フェニレン基が好ましい。 50

\*す。

(18)

o, m, p-XCH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-(CH<sub>2</sub>),-CH=CH<sub>2</sub>、o, m, p-CH<sub>3</sub>C(H)(X)-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-(CH<sub>2</sub>),-CH=CH<sub>2</sub>、o, m, p-CH<sub>3</sub>CH<sub>4</sub>C(H)(X)-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-(CH<sub>2</sub>),-CH=CH<sub>2</sub>上記各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素を表す。nは0~20の整数を表す。

o, m,  $p-XCH_1-C_6H_4-(CH_1)_n-O-(CH_1)_n-CH=CH_1$ , o, m,  $p-CH_1C(H)$ 

 $(X) - C_6 H_4 - (CH_2)_n - O - (CH_2)_n - CH = CH_2, o, m, p - CH_3 CH_2 C(H) (X) - C_6 H_4 - (CH_2)_n - O - (CH_2)_n CH = CH_2$ 

上記各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素を表す。nは $1\sim20$ の整数を表し、mは $0\sim20$ の整数を表す。

o, m, p-XCH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CH =CH<sub>2</sub>, o, m, p-CH<sub>3</sub>C(H)(X)-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CH=CH<sub>2</sub>, o, m, p-CH<sub>3</sub>CH <sub>2</sub>C(H)(X)-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CH=C

上記各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素を表し、nは0~20の整数を表す。

o, m,  $p-XCH_2-C_6H_4-O-(CH_2)_n-O-(CH_2)_n-CH=CH_2$ , o, m,  $p-CH_3C$  (H) (X)  $-C_6H_4-O-(CH_2)_n-O-(CH_2)_n-C$  $H=CH_2$ , o, m,  $p-CH_3CH_2C$  (H) (X)  $-C_6H_4-O-(CH_2)_n-O-(CH_2)_n-CH=CH$ 

上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素を 30 表す。nは1~20の整数を表し、mは0~20の整数 を表す。

【0103】アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としてはさらに一般式24で示される化合物が挙げられる

 $H_z C = C (R^{15}) - R^{17} - C (R^{25}) (X) - R^{28} - R^{26} (24)$ 

【0105】上記一般式24の化合物は、具体的には下記の化合物を例示できる。

CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>X, CH<sub>2</sub>=C (CH<sub>3</sub>) CH<sub>2</sub>X, C
H<sub>2</sub>=CHC (H) (X) CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>=C (CH<sub>3</sub>) C
(H) (X) CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>=CHC (X) (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,
CH<sub>2</sub>=CHC (H) (X) C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>=CHC
(H) (X) CH (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>=CHC (H)
(X) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>2</sub>=CHC (H) (X) CH<sub>2</sub>C
<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>C (H) (X) -CO<sub>2</sub>R, C
H<sub>2</sub>=CH (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C (H) (X) -CO<sub>2</sub>R, CH<sub>2</sub>=CH (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C (H) (X) -CO<sub>2</sub>R, CH<sub>2</sub>=CH (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C (H) (X) -CO<sub>2</sub>R, CH<sub>2</sub>=CH (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C (H) (X) -CO<sub>2</sub>R, CH<sub>2</sub>=CHC

 $H_1C(H)(X) - C_6H_5, CH_2 = CH(CH_2)_2C$  $(H)(X) - C_6H_5, CH_2 = CH(CH_2)_3C$ 

50  $(H)(X)-C_6H_5$ 

上記各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素を表 す。Rは炭素数1~20のアルキル基、アリール基、ア ラルキル基を表す。

【0106】アルケニル基を有するハロゲン化スルホニ ル化合物は、具体的には下記の化合物を例示できる。  $o-, m-, p-CH_2=CH-(CH_2)_n-C_6H_4 SO_2X$ , o-, m-, p-CH<sub>2</sub>=CH-(CH<sub>2</sub>),- $O-C_6H_4-SO_2X$ 

上記各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素を表 す。nは0~20の整数を表す。

【0107】アルケニル基を有する有機ハロゲン化物、 またはハロゲン化スルホニル化合物等を開始剤として用 いると、片末端がアルケニル基、他の末端がハロゲン 基、好ましくは一般式2で示されるハロゲン末端の重合 体を得ることができる。この重合体のハロゲンを置換で きる、同一または異なった官能基を合計2個以上有する 化合物を用いて、ハロゲン末端どうしをカップリングさ せることによっても、末端にアルケニル基を有するビニ ル系重合体を得ることができる。

【0108】末端ハロゲンを置換できる、同一または異 20 なった官能基を合計2個以上有するものとしては特に制 限はないが、ポリオール、ポリアミン、ポリカルボン 酸、ポリチオール、およびそれらの塩、アルカリ金属硫 化物等が好ましい。これら化合物の具体例としては下記 の化合物を例示できる。

【0109】エチレングリコール、1,2-プロパンジ オール、1,3-プロパンジオール、2-メチル-1, 3 -プロパンジオール、2, 2 -ジメチル -1, 3 -プ ロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブ タンジオール、1,2-ブタンジオール、2,3-ブタ 30 ンジオール、ピナコール、1,5-ペンタンジオール、 1, 4-ペンタンジオール、2, 4-ペンタンジオー ル、1,6-ヘキサンジオール、1,7-ヘプタンジオ ール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオ ール、1,10-デカンジオール、1,12-ドデカン ジオール、1,2-シクロペンタンジオール、1,3-シクロペンタンジオール、1,2-シクロヘキサンジオ ール、1、3-シクロヘキサンジオール、1、4-シク ロヘキサンジオール、グリセロール、1,2,4-ブタ ントリオール、カテコール、レゾルシノール、ヒドロキ 40 ノン、1,2-ジヒドロキシナフタレン、1,3-ジヒ ドロキシナフタレン、1,5-ジヒドロキシナフタレ ン、2,6-ジヒドロキシナフタレン、2,2'-ビフ ェノール、4, 4'ービフェノール、ビス(4ーヒドロ キシフェニル)メタン、4,4'-イソプロピリデンフ ェノール、3、3'-(エチレンジオキシ)ジフェノー ル、 $\alpha$ ,  $\alpha'$  -ジヒドロキシーp -キシレン、1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、ピロガ ロール、1,2,4-ベンゼントリオール等のポリオー ル;および、上記ポリオール化合物のアルカリ金属塩; 50 【Oll3】(C-a)水酸基を少なくとも1個有する

36

エチレンジアミン、1,3-ジアミノプロパン、1,2 -ジアミノプロパン、1,4-ジアミノブタン、1,2 -ジアミノ-2-メチルプロパン、1,5-ジアミノベ ンタン、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジアミ ン、1,6-ヘキサンジアミン、1,7-ヘプタンジア ミン、1,8-オクタンジアミン、1,9-ジアミノノ ナン、1,10-ジアミノデカン、1,12-ジアミノ ドデカン、4、4'-メチレンビス(シクロヘキシルア ミン)、1,2-ジアミノシクロヘキサン、1,3-ジ 10 アミノシクロヘキサン、1,4-ジアミノシクロヘキサ ン、1,2-フェニレンジアミン、1,3-フェニレン ジアミン、1, 4-フェニレンジアミン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジ アミノーp-キシレン等のポリアミン;および上記ポリ アミン化合物のアルカリ金属塩;シュウ酸、マロン酸、 メチルマロン酸、ジメチルマロン酸、コハク酸、メチル コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、1、7-ヘブタン ジカルボン酸、1,8-オクタンジカルボン酸、1,9 - ノナンジカルボン酸、1,10-デカンジカルボン 酸、1,11-ウンデカンジカルボン酸、1,12-ド デカンジカルボン酸、1,2-シクロペンタンジカルボ ン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサン ジカルボン酸、1,3,5-シクロヘキサントリカルボ ン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、1, 2, 3-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 4, 5-ベ ンゼンテトラカルボン酸等のポリカルボン酸;および上 記ポリカルボン酸のアルカリ金属塩;1,2-エタンジ チオール、1,3-プロパンジチオール、1,4-ブタ ンジチオール、2、3-ブタンジチオール、1、5-ベ ンタンジチオール、1,6-ヘキサンジチオール、1, 7-ヘプタンジチオール、1,8-オクタンジチオー ル、1、9-ノナンジチオール、2-メルカプトエチル エーテル、p-キシレン $-\alpha$ ,  $\alpha'$  -ジチオール、1. 2-ベンゼンジチオール、1,3-ベンゼンジチオー ル、1, 4 -ベンゼンジチオール、等のポリチオール; および、上記ポリチオール化合物のアルカリ金属塩;硫 化リチウム、硫化ナトリウム、硫化カリウム。

【0110】上記のポリオール、ポリアミン、ポリカル ボン酸、ポリチオールを用いる際は、置換反応を促進さ せるために、塩基性化合物が併用され、その具体例とし ては、既に例示したものが挙げられる。

【0111】上記合成法(C)の水酸基を少なくとも1 個有するビニル系重合体を用いて、この水酸基をアルケ ニル基含有官能基に置換する方法としては特に限定され ないが、具体的には次に述べる(C-a)~(C-d) の方法などを挙げることができる。

【0112】なお、上記の水酸基を少なくとも1個有す るビニル系重合体は、後述する(D-a)~(D-i) の方法により得ることができる。

ビニル系重合体の水酸基に、水酸化ナトリウム、ナトリ ウムメトキシド等の塩基を作用させた後に、塩化アリル のようなアルケニル基含有ハロゲン化物と反応させる方 法。

【0114】(C-b)水酸基を少なくとも1個有する ビニル系重合体とアリルイソシアネート等のアルケニル 基含有イソシアネート化合物とを反応させる方法。

【0115】(C-c)ピリジン等の塩基存在下、水酸 基を少なくとも1個有するビニル系重合体を(メタ)ア クリル酸クロリド等のアルケニル基含有酸ハロゲン化物 10 と反応させる方法。

【0116】(C-d)酸触媒の存在下、水酸基を少な くとも1個有するビニル系重合体とアクリル酸等のアル ケニル基含有カルボン酸とを反応させる方法。

【0117】(C)の方法で用いる水酸基を少なくとも 1個有するビニル系重合体の製造方法は以下に示す(D -a)~(D-f)のような方法が例示されるが、これ らの方法に限定されるものではない。

【0118】(D-a)リビングラジカル重合によりビ ニル系重合体を合成する際に、下記一般式25等で表さ 20 れる一分子中に重合性のアルケニル基および水酸基を併 せ持つ化合物を第2のモノマーとして反応させる方法。  $H_{2}C = C (R^{15}) - R^{16} - R^{17} - OH (25)$ 

(式中、R15、R16およびR17は上述したものと同様で ある。)なお、一分子中に重合性のアルケニル基および 水酸基を併せ持つ化合物を反応させる時期に制限はない が、特にゴム的な性質を期待する場合には重合反応の終 期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノ マーとして反応させるのが好ましい。

【0119】(D-b)リビングラジカル重合によりビ 30 ニル系重合体を合成する際に、重合反応の終期あるいは 所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとし て、一分子中に重合性の低いアルケニル基および水酸基 を有する化合物を反応させる方法。

【0120】このような化合物としては特に限定されな いが、一般式26に示される化合物等が挙げられる。  $H_2C = C(R^{15}) - R^{18} - OH(26)$ 

式中、R11およびR18は上述したものと同様である。 【0121】上記一般式26に示される化合物としては 特に限定されないが、入手が容易であるということか ら、10-ウンデセノール、5-ヘキセノール、アリル アルコールのようなアルケニルアルコールが好ましい。 (D-c)特開平4-132706号公報などに開示さ れるような方法で、原子移動ラジカル重合により得られ る一般式2で表される炭素-ハロゲン結合を少なくとも 1個に有するビニル系重合体のハロゲンを、加水分解あ\*

(式中、R³およびR¹は、いずれも炭素数1~20のア ルキル基、炭素数6~20のアリール基、または炭素数 7~20のアラルキル基、または(R'),Si\* るいは水酸基含有化合物と反応させることにより、末端 に水酸基を導入する方法。

(D-d) 原子移動ラジカル重合により得られる一般式 2で表される炭素 - ハロゲン結合を少なくとも1個有す るビニル系重合体に、一般式27に挙げられるような水 酸基を有する安定化カルバニオンを反応させてハロゲン を置換する方法。

 $M^{\bullet}C^{-}(R^{23})(R^{24})-R^{13}-OH(27)$ (式中、R''、R''およびR''な上述したものと同様で ある。)

(D-e) 原子移動ラジカル重合により得られる一般式 2で表される炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有す るビニル系重合体に、例えば亜鉛のような金属単体ある いは有機金属化合物を作用させてエノレートアニオンを 調製し、しかる後にアルデヒド類、又はケトン類を反応 させる方法。

【0122】(D-f) 重合体末端のハロゲン、好まし くは一般式2で表されるハロゲンを少なくとも1個有す るビニル系重合体に、下記一般式28等で表される水酸 基含有オキシアニオン又は下記一般式29等で表される 水酸基含有カルボキシレートアニオンを反応させて、上 記ハロゲンを水酸基含有置換基に置換する方法。

 $CH_2 = C (R^{15}) - R^{18} - O^-M^+ (28)$ 式中、R1% R1% およびM1は上述したものと同様であ

 $CH_2 = C (R^{15}) - R^{18} - C (O) O^{-}M^{+} (29)$ 式中、R15、R18およびM+は上述したものと同様であ

【0123】本発明では(D-a)~(D-b)のよう な水酸基を導入する方法にハロゲンが直接関与しない場 合、制御がより容易である点から(D-b)の方法がさ らに好ましい。

【0124】また(D-c)~(D-f)のような炭素 - ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体 のハロゲンを変換することにより水酸基を導入する場合 は、制御がより容易である点から(D-f)の方法がさ らに好ましい。

#### ヒドロシリル化反応

上記のように製造されたアルケニル基を末端に有する重 40 合体に対し、加水分解性基とヒドロシリル基を併せ持つ ケイ素化合物でヒドロシリル化反応を行うことにより、 重合体末端にヒドロシリル基を導入することができる。 【0125】加水分解性基とヒドロシリル基を併せ持つ ケイ素化合物としては、限定はされないが、下記一般式 30で示される化合物が挙げられる。"

 $H - [Si(R^3)_{2-b}(Y^*)_bO]_a - Si(R^4)_{3-a}(Y^*)_a (30)$ 

(R) は炭素数1~20の1価の炭化水素基であって、 3個のR'は同一であってもよく、異なっていてもよ 50 い)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、R'ま

38

たはR'が2個以上存在するとき、それらは同一であっ てもよく、異なっていてもよい。Y" は水酸基以外の加 水分解性基を示す。aは0,1,2,または3を、ま た、bは0, 1, または2を示す。mは0~19の整数 である。ただし、a+mb≥1であることを満足するも のとする。) この内、m=0のものが好ましい。

【0126】Y"としては、限定はされないが、ケトオ キシモ基、アシロキシ基、アルコキシ基、アミド基、ア ミノキシ基、アミノ基、アルケノキシ基、ハロゲン基、 水素等が挙げられる。この内では、ハロゲン基が好まし 10 い。このようなケイ素化合物の更なる具体例としては、 ジアルキルクロロシラン、特にジメチルクロロシランが 好ましい。

【0127】加水分解性基とヒドロシリル基を併せ持つ ケイ素化合物をアルケニル基を末端に有する重合体に対 し反応させる量は特に限定されない。ヒドロシリル基を 一つだけ有する化合物を用いる場合は、アルケニル基に 対し等量で構わないが、ヒドロシリル基を複数有する化 合物を用いる場合は、ヒドロシリル化反応によりカップ リングしてしまう可能性があるので、過剰量用いるのが 20 好ましい。 ヒドロシリル化反応をより迅速に進めるた めに、ヒドロシリル化触媒が添加される。このようなヒ ドロシリル化触媒としては、有機過酸化物やアゾ化合物 等のラジカル開始剤、および遷移金属触媒が挙げられ る。

【0128】ラジカル開始剤としては特に制限はなく各 種のものを用いることができる。例示するならば、ジー t-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルペルオキシ)へキサン、2,5-ジメチ  $\mu - 2$ ,  $5 - \Im (t - \Im f \mu \wedge \mu \wedge \tau + 2) - 3 - 4 = 30$ ン、ジクミルペルオキシド、t-ブチルクミルペルオキ シド、α, α'-ビス(t-ブチルペルオキシ)イソプ ロビルベンゼンのようなジアルキルペルオキシド、ベン ゾイルペルオキシド、p-クロロベンゾイルペルオキシ ド、m-クロロベンゾイルペルオキシド、2、4-ジク ロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド のようなジアシルペルオキシド、過安息香酸-t-ブチ ルのような過酸エステル、過ジ炭酸ジイソプロピル、過 ジ炭酸ジー2-エチルヘキシルのようなペルオキシジカ ーボネート、1, 1-ジ(t-ブチルペルオキシ)シク 40 ロヘキサン、1, 1-ジ(t-ブチルペルオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンのようなベルオ キシケタール等が挙げられる。

【0129】また、遷移金属触媒としては、例えば、白 金単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体 に白金固体を分散させたもの、塩化白金酸、塩化白金酸 とアルコール、アルデヒド、ケトン等との錯体、白金ー オレフィン錯体、白金(0)-ジビニルテトラメチルジ シロキサン錯体が挙げられる。白金化合物以外の触媒の 例としては、RhCl (PPh,), RhCl, Ru

Cl,, IrCl, FeCl, AlCl, PdCl, ·H,O,NiCl,,TiCl,等が挙げられる。これ らの触媒は単独で用いてもよく、2種類以上を併用して もかまわない。触媒量としては特に制限はないが、

40

(A) 成分のアルケニル基1molに対し、10<sup>-1</sup>~1 0-3molの範囲で用いるのが良く、好ましくは10-3 ~10-6molの範囲で用いるのがよい。10-8mol より少ないと硬化が十分に進行しない。またヒドロシリ ル化触媒は髙価であるので10<sup>-1</sup>mol以上用いないの が好ましい。

【0130】ヒドロシリル化反応には、無溶媒でも溶媒 を用いても構わない。溶媒としては、炭化水素系溶媒、 エーテル系溶媒、エステル系溶媒等の一般的な有機溶媒 を用いることができるが、アミン系やホスフィン系等の 遷移金属への配位性を持つものは、遷移金属触媒を用い る場合に触媒活性を低下させる可能性があるので好まし くない。

【0131】ヒドロシリル化反応の反応温度は特に限定 されないが、通常は0~250℃、好ましくは、20~ 150℃、最も好ましくは40~120℃で行われる。 <加水分解反応>上記のようにして製造された重合体末 端のシリル基の水酸基以外の加水分解性基含有を加水分 解するとシラノール基に変換することができる。

【0132】加水分解性基が水素である場合には、限定 はされないが、公知の方法を用いて行えばよく、例え ば、Pd/C触媒存在下、緩衝溶液とともに反応させる (J. Org. Chem., 31, 885 (19 66), あるいは、白金触媒下、緩衝溶液と反応させる 方法等を用いることが出来る。

【0133】加水分解性基がハロゲン基、特に塩素であ る場合には、限定はされないが、加水分解は一般に0~ 60℃において、好ましくは、発生する塩酸を中和する ために使用される重炭酸ナトリウムのような塩基の存在 下で行われる。

#### アクリル官能基の導入

本発明の少なくとも一つの末端にアクリル官能性基を有 するビニル系重合体は、上記のように製造された少なく とも一つの末端にシラノール基を有するビニル系重合体 (II)と、一般式6で表わされるケイ素化合物、を反 応させることにより製造することができる。

 $XSiR_{2}-G-C(O)C(L)=CH_{2}(6)$ 

(式中、Rは1~14の炭素原子を有する炭化水素基ま たは1~10の炭素原子を有するハロゲン化炭化水素基 から独立に選択され、Xは加水分解性基であり、Gは1 ~4の炭素原子を有するアルキレンオキシド基であり、 およびしは水素原子または炭素数1~20の有機基より 選択される)

一般式6において、限定はされないが、Gは-CH,O -、-CH,CH,O-、-CH,CH,CH,O-および 50 - CH, CH (CH, ) CH, O-から成る群より選択さ

れる式により表され、およびしは水素原子またはメチル 基より選択されることが好ましい。

【0134】 この反応において、Xは重合体(11)の シラノール基と縮合してシロキサン(即ち、Si-〇-Si)結合を形成することができる、または加水分解し てSiOH基を形成することができる基である。そして 一般式6で表される化合物又はその加水分解物は、シラ ノール官能性ビニル系重合体(II)のSiOHと縮合 してシロキサン結合を形成する。X基はシラノール官能 性ビニル系重合体(II)を製造するために使用された 10 加水分解性基とヒドロシリル基を併せ持つケイ素化合物 と関連して前に述べた加水分解性基より選択される。好 ましくはXは塩素であり、そして特に好ましいケイ素化 合物は3-アクリルオキシプロピルジメチルクロロシラ ンまたは3-メタクリルオキシプロピルジメチルクロロ シランかのいずれかである。

【0135】この反応は典型的に有機溶媒溶液(例え ば、テトラヒドロフラン(THF)、ジエチルエーテ ル、クロロホルム、トルエン、ヘキサン、またはそれら の混合物)の中で行われる。この縮合のため用いられる 反応温度は個々のX基に依存する。何故ならばある種の X基は室温で容易に反応するが、他の種のものは反応を 完結するために高い温度をあるいは縮合触媒をさえ必要 とするからである。その要求される特定な組み合わせは 当業者の知識の範囲内にあり、そして最適の組み合わせ は型どおりの実験により容易に決定される。ある好まし い実施態様において、Xは塩素でありかつその後の反応 は副生物として生じる塩酸を中和するために一般に酸受 容体、例えば、ピリジン、トリエチルアミンおよびジブ チルアミンの存在で行われる。この実施態様において、 反応温度は好ましくは0~100℃である。

<<硬化性組成物の説明>>以下に本発明の上記におい て説明した重合体(I)とシアノアクリレート系化合物 からなる硬化性組成物について説明する。

<シアノアクリレート>本発明におけるシアノアクリレ ート系化合物としては、特に限定されないが、一般的に シアノアクリレート系接着剤の主成分として用いられて いるものがあげられ、具体例としては、2-シアノアク リル酸のメチル、エチル、クロロエチル、n-プロピ ル、i-プロビル、アリル、プロパギル、n-ブチル、 i-ブチル、n-ペンチル、n-ヘキシル、シクロヘキ シル、フェニル、テトラヒドロフルフリル、ヘプチル、 2-エチルヘキシル、n-オクチル、n-ノニル、オキ ソノニル、n-デシル、n-ドデシル、2-エトキシエ チル、3-メトキシブチル、2-エトキシ-2-エトキシ エチル、ブトキシ-エトキシ-エチル、2,2,2-トリ フルオロエチル、ヘキサフルオロイソプロピル、メトキ シエチル、プロポキシエチル、イソプロポキシエチル、 ブトキシエチル、ヘキシロキシエチル、2-エチルヘキ シロキシエチル、ヘキシロキシエトキシエチル、2-エ 50 すべて使用できるほか、これらの他にも、大環状ポリエ

チルヘキシロキシエトキシエチル、メトキシプロピル、 メトキシプロポキシプロピル、メトキシプロポキシプロ ポキシプロピル、エトキシプロピル、エトキシプロポキ シプロピル等のエステルがあげられる。

【0136】本発明に用いられる好ましいアルコキシア ルキル2-シアノアクリレートは、メトキシエチル2-シアノアクリレートおよびエトキシエチル2-シアノア クリレートである。

<アニオン重合禁止剤>本発明においては、アニオン重 合禁止剤を添加しても構わない。

【0137】用いられるアニオン重合禁止剤である三フ ッ化ホウ素錯塩の具体例としては次のようなものが挙げ られる。すなわち、水、酢酸、ジメチルエーテル、ジエ チルエーテル、ジブチルエーテル、t-ブチルメチルエー テル、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプ ロパノール、フェノール、メチルスルフィド等と三フッ 化ホウ素との錯塩が挙げられるが、これらに限られるこ とはなく、また、これらは混合して使用することもでき る。本発明に用いられるアニオン重合禁止剤としての三 フッ化ホウ素錯塩のなかで本発明にとり好ましいもの は、三フッ化ホウ素アルコール錯塩、三フッ化ホウ素エ ーテル錯塩である。本発明においてアニオン重合禁止剤 の配合量は接着剤組成物に対し、50~100ppmで あるのが好ましく、アニオン重合禁止剤の配合量が、5 Oppmより少ないと粘度劣化が起こりやすく、また、 一方100ppmを越えると接着速度劣化が起こりやす いため十分な保存安定性が得られない。

<硬化促進剤>本発明においては、硬化促進剤を添加し ても構わない。

【0138】本発明に用いられる硬化促進剤としては、 クラウンエーテルおよびその類縁体(以下「クラウン化 合物」という) およびポリアルキレンオキサイドおよび その誘導体(以下「アルキレンオキサイド誘導体」とい う)が好ましく、それらの化合物のなかから選択された 一種または二種以上が用いられる。上記硬化促進剤につ いて以下に詳しく説明する。

### クラウン化合物

クラウンエーテルの酸素原子は、環の内側に配列してそ の中央部またはその上下に金属イオンまたは有機イオン を配位結合によりとり込む性質がある。最も典型的なク ラウンエーテルは18-クラウン-6(エチレンオキシ ドの環状6量体)である。ととで、18は環の員数を示 し、6は酸素の員数を示す。代表的なクラウンエーテル 化合物とその構造は、ケミカルレビュー誌記載の総説 (James J. Christensen, lbert J. Eatough, Reed M. Izatt, Chemical Reviews 1974, Vol. 74, No. 3, 351-384) に示されている。本発明においては、これらの化合物が ーテル構造を有する化合物であって金属イオンや有機イ オンを選択的にとり込み得る構造のいわゆる広義のクラ ウン化合物であれば使用可能である。更に、クラウンエ ーテル類の酸素を、窒素、硫黄、りん、硼素等により一 部又は全部置換した化合物、例えばジチアー15-クラ ウン等も、本発明のクラウン化合物として使用できる。 また、クラウンエーテルのエチレン基の部分は必ずしも エチレン基のみに限られず、例えばベンゾ基、シクロへ キシル基、デカリル基、ナフト基、メチルベンゾ基、ブ チルベンゾ基、ビニルベンゾ基、ブチルシクロヘキシル 10 基、オキシシクロヘキサン基、メチレン基、トリメチレ ン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基等によって その一部が置換されていてもよいし、或いはエチレン基 の水素の一部がメチル基、エチル基、プロピル基、ブチ ル基、アセチル基、フェニル基、オキシゲン基、フルオ 口基によって置換された類縁体であってもよい。例え ば、特開平5-331422号公報においてアニオン重 合促進剤として開示されたクラウンエーテルおよびシラ クラウン化合物は、すべて本発明の硬化促進剤として使 用可能である。

#### ポリアルキレンオキサイド誘導体

本発明においては、特に限定されることなく各種のポリ アルキレンオキサイドおよびその誘導体を用いることが できる。例えば、特公昭60-26513号公報、特公 平1-43790号公報、特開昭63-128088号 公報、特開平3-167279号公報に開示されている ポリアルキレンオキサイドおよびその誘導体はすべて使 用可能である。その具体例としては次のようなものが挙 げられる。

[ポリアルキレンオキサイド] ジエチレングリコール、 トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、 ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、 ポリ1, 3-プロピレングリコール、ポリトリメチレン オキシド、ポリテトラメチレンオキシド、ポリエピクロ ルヒドリン、ポリ3、3~ビス(クロロメチル)ブチレ ンオキサイド、ポリテトラメチレンエーテルグリコー ル、ポリ1,3-ジオキソラン、ポリ2,2-ビス(ク ロロメチル) プロピレンオキサイド、エチレンオキサイ ドープロピレンオキサイドブロックポリマー、ジグリセ リン、トリグリセリン、テトラグリセリン等のポリグリ 40 スフェート等 (アルキレンとしては、例えばエチレン、 セリン、ホルムアルデヒド縮合体、アセトアルデヒド縮 合体、トリオキサン重合体等。また、ポリエーテル型ウ レタン硬化用ポリオールとして市販されている各種のポ リアルキレンオキサイドも本発明の硬化促進剤として使 用可能である。

[ポリアルキレンオキサイド誘導体] 代表的なポリアル キレンオキサイド誘導体としては、上記ポリアルキレン オキサイドと酸とのエステル、上記ポリアルキレンオキ サイドとヒドロキシ基含有化合物とのエーテル等が挙げ られ、それらが好ましく用いられる。また、特開平4- 50 -クロロエタノール、エチレンシアンヒドリン、トリフ

248886号公報に開示されている化合物、例えばイ ソシアナートエチルメタクリレートとポリエチレングリ コールとの反応生成物等のポリアルキレンオキサイド誘 導体も、本発明の硬化促進剤として好適に使用される。 更に、それらに限定されることなく、分子末端に種々の 置換基を有するもの、ポリアルキレンオキサイドの内部 に他の結合部を有するもの等、分子内部にポリアルキレ ンオキサイド構造を有するものであれば本発明の硬化促 進剤として使用可能である。上記エステルを構成しうる 酸としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、ビ バリン酸、ペンタノイック酸、n - ヘキサノイック酸、 2-メチルペンタノイック酸、n-オクタノイック酸、 n-デカノイック酸、ラウリン酸、パルミチン酸、ステ アリン酸、オレイン酸、シクロヘキシルカルボン酸、シ クロペンチルカルボン酸、シクロプロピルカルボン酸、 アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、 ナフテン酸、安息香酸、β-ナフチルカルボン酸、p-トルエンカルボン酸、フランカルボン酸、p-クロル安 息香酸、モノクロル酢酸、シアノ酢酸、グリコール酸、 乳酸、フェニルオキシプロピオン酸、コハク酸、グルタ ル酸、アジピン酸、セバチン酸、ブタンテトラカルボン 酸、アコニット酸、プロパン-1,2,3-トリカルボ ン酸、クエン酸、オルソフタル酸、イソフタル酸、トリ メリット酸、ピロメリット酸等を挙げることができる。 そして、ポリアルキレンオキサイド誘導体としてのエス テルの具体例としては、例えば以下のものが挙げられ る。[1] ポリエチレングリコールモノアルキルエステ ル、ポリエチレングリコールジアルキルエステル、ポリ プロピレングリコールジアルキルエステル等(例えばア 30 セテート、トリフルオアセテート、ラウレート、ステア レート、オレート、メタクリレート等のエステル)。 [2] ピスフェノールA、水添ピスフェノールA、トリ メチロールプロパン、グリセリン、アジピン酸、トリメ リット酸、イソシアネート化合物、リン酸、ケイ酸の、 ポリアルキレンオキサイド付加物等(アルキレンとして は、例えばエチレン、プロビレン等)。[3]ポリオキ シエチレンソルビタンエステル、テトラオレイン酸ーポ リオキシエチレンソルビット、(ポリオキシアルキレ ン) ポリシラレート、(ポリオキシアルキレン) ポリホ プロピレン等)。また、上記エーテルを構成しうるヒド ロキシ基含有化合物としては、メタノール、エタノー ル、プロパノール、イソブタノール、ヘキサノール、シ クロヘキサノール、2-エチルオクタノール、デカノー ル、ラウリルアルコール、セシルアルコール、ステアリ ルアルコール、オレイルアルコール、フェノール、α-ナフトール、β-ナフトール、クレゾール、t-ブチルフ ェノール、オクチルフェノール、ノニルフェノール、p -クロロフェノール、レゾール、ビスフェノールA、2

ルオロエタノール、ベンジルアルコール、1、4 - ブタンジオール、1、6 - ヘキサンジオール、グリセリン、ソルビトール、水添ビスフェノールA、トリメチロールプロバン等を挙げることができる。そして、ポリアルキレンオキサイド誘導体としてのエーテルの具体例としては、例えば以下のものが挙げられる。

[1]ジエチレングリコールモノアルキルエーテル、ジェチレングリコールジアルキルエーテル、ジプロピレングリコールモノアルキルエーテル、ジプロピレングリコールジアルキルエーテル等(アルキルとしては例えばメ 10 チル、エチル、プロピル、ブチル等)。 [2] ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル、ポリエチレングリコールジアルキルエーテル等(アルキルとしては例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、ラウリル、セシル、ステアリル、オレイル等);ポリプロピレングリコールジアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールジアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールジアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールジアルキルエーテル、プロピル、ブチル、カウリル、セシル、ステアリル、オレイル、バーフルオロアルキル等)。

[3]ボリエチレングリコールモノアリールエーテル、ボリエチレングリコールジアリールエーテル等(アリールとしては例えばオクチルフェニル、ノニルフェニル等)。これらのボリアルキレンオキサイドおよびその誘導体としては、その分子量が100~1000の範囲であるものが好ましい。これは、分子量100未満のものは硬化促進効果が少なく、また分子量が10000を超えると2-シアノアクリレートに溶解し難くなるので硬化促進効果が低下するためである。

【0139】本発明の接着剤組成物において硬化促進剤の好ましい添加量は、上記クラウン化合物を用いる場合 30には0.001~1%(より好ましくは0.01~0.1%)、上記アルキレンオキサイド誘導体を用いる場合には0.01~10%(より好ましくは0.1~1%)である。硬化促進剤の添加量が上記範囲未満では速硬化性が不十分となる場合があり、また添加量が上記範囲を超えると組成物の保存安定性が低下する恐れがある。

【0140】また、上記以外に使用可能な硬化促進剤としては、例えば特開昭59-64681号公報に記載の、分子中にポリスルフィド結合及びエーテル結合を有する環状イオウ化合物等が挙げられる。この環状イオウ40化合物を硬化促進剤として用いる場合には、その添加量を0.001~5%(より好ましくは0.01~0.5%)とすることが好ましい。

<柔軟化剤>本発明においては、重合体(I)とは別に柔軟化剤を添加しても構わない。本発明に用いられる柔軟化剤としてはシアノアクリレート系接着剤の性能に格別に悪影響を及ぼさないものが挙げられ、具体的に以下の化合物が例示されるがこれらに限られるものではない。

#### 可塑剤

46

リン酸エステル系として、リン酸トリブチル、リン酸トリ2-エチルヘキシル、リン酸トリフェニル、リン酸トリクレジル等があり、フタル酸エステル系として、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジーローオクチル、フタル酸ジー2-エチルヘキシル、フタル酸ジイソアシル、フタル酸ブチルペンチル等があり、セバシン酸エステル系としてアセチルクエン酸エステル等が挙げられる。

#### 多官能性化合物

アルコール残基としてのジベンタエリスリトール残基と 酸残基としてのアクリル酸またはメタクリル酸残基を有 するエステルとして、ジペンタエリスリトールトリアク リレート(市販品としてはKAYARAD D-33 0;日本化薬株式会社製)、ジベンタエリスリトールテ トラアクリレート(市販品としてはKAYARAD D -320;日本化薬株式会社製)、ジペンタエリスリト 20 ールペンタアクリレート(市販品としてはKAYARA D D-310;日本化薬株式会社製) およびジペンタ エリスリトールヘキサアクリレート(市販品としてはK AYARAD DPHA;日本化薬株式会社製)、さら にはジベンタエリスリトールをカプロラクトンで変性し た変性ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート(市 販品としてはKAYARAD DPCA-20、KAY ARAD DPCA-30, KAYARAD DPCA -60、KAYARAD DPCA-120;日本化薬 株式会社製)等が挙げられる。アクリロイル基またはメ タクリロイル基(以下両方合わせて(メタ)アクリロイ ル基といいそれに基づくエステルを(メタ)アクリレー トという)を分子内に3個以上有する多官能性化合物の 具体例としては、トリメチロールプロパントリ(メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アク リレート、ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリ レート、3個以上の(メタ)アクリロイル基を有するウ レタン (メタ) アクリレート、エポキシ (メタ) アクリ レートおよびペンタエリスリトール変性ポリ(メタ)ア クリレート等が挙げられる。

#### 40 ポリマー

ポリカーボネートジオール、ポリエステルポリオール等が挙げられる。これらの内、好ましい柔軟化剤はフタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、アセチルクエン酸トリブチルである。本発明に用いられる柔軟化剤の2-シアノアクリレートへの配合量は、両者の合計量を基準にして、可塑剤が好ましくは5重量%~40重量%、更に好ましくは10重量%~30重量%である。可塑剤の配合量が、5重量%より少ないと柔軟性不良により十分な補強効果が得られず、一方40重量%を越えると接着速度の遅延および強度不良を引き起こす

ようになる。

< その他添加剤>本発明の硬化性組成物には、シアノアクリレート系硬化性組成物の常法に従い、所望成分としての下記に示されるラジカル重合禁止剤、開始剤、増粘剤、その他の添加剤を適宜配合することができる。

47

#### ラジカル重合禁止剤

貯蔵安定性向上のためのラジカル重合禁止剤としては、 例えばハイドロキノンやハイドロキノンモノメチルエー テル等が添加される。

#### 開始剤

ラジカル開始剤としてハイドロバーオキサイド、パーオキシエステル、ケトンバーオキサイド、パーオキシケタール、ジアルキルバーオキサイド、ジアシルバーオキサイド、バーオキシジカーボネート等の有機過酸化物が添加される。

#### 増粘剤

増粘剤として、例えば、各種(メタ)アクリレートのホモボリマー或いはコボリマー、アクリルゴム、セルロース誘導体、シリカなどを溶解或いは分散して粘稠液或いはチクソ性を有する液とすることもできる。

#### その他

その他染料および顔料、希釈剤等を配合することもできる。

<<用途>>本発明による硬化性組成物は、好ましくは 接着剤、特に瞬間接着剤に用いられるが、限定されるも のではない。速硬化性の硬化物として、様々な用途に使 用可能である。

【0141】本発明の硬化性組成物の硬化物の性状としては、重合体の分子量と主鎖骨格に応じて、ゴム状のものから樹脂状のものまで幅広く作成することができる。従って、本発明の硬化性組成物の具体的な用途としては、上記の接着剤以外に、シーリング材、粘着材、弾性接着剤、塗料、粉体塗料、発泡体、電気電子用ポッティング材、フィルム、ガスケット、レジスト、各種成形材料、人工大理石等を挙げることができる。

[0142]

48

\* 【実施例】以下に本発明の具体的な実施例を示すが、本 発明は、下記実施例に限定されるものではない。なお、 実施例におけるGPC測定は、クロロホルムを移動相と してポリスチレンゲルカラムを使用し、分子量の値はポ リスチレン換算値で求めた。

#### 製造例1

臭化第一銅を触媒、ペンタメチルジエチレントリアミンを配位子、ジエチルー2、5ージブロモアジペートを開始剤としてアクリル酸ブチルを重合し、数平均分子量1
10 0900、分子量分布1、12の両末端に臭素基を持つポリ(アクリル酸ブチル)を得た。この重合体20.0gに、メタクリル酸カリウム塩1.64gを加え、室温で2日間攪拌した。反応混合物を酢酸エチル(50mL)で希釈し、不溶部を濾過した。濾液を更に酢酸エチル(150mL)で希釈し、水およびブラインで洗浄した。有機層をNa、SO・で乾燥し、揮発分を減圧留去することにより、両末端にメタクリロイル基を有するポリ(アクリル酸ブチル)を得た。重合体1分子当たりに導入されたメタクリロイル基は、H NMR分析により

20 1.52個であった。

#### 実施例1

製造例1で得られた重合体と、市販のシアノアクリレート系瞬間接着剤とを混合し、空気中にさらしたところ、 硬化した。硬化物は柔軟性を有していた。

【発明の効果】本発明の硬化性組成物は、末端にアクリル官能性基を有するビニル系重合体を含有することにより、一般的に固くてもろいシアノアクリレート系硬化物に柔軟性、さらにはゴム弾性を付与することができる。さらに、本発明の重合体は、好ましくはリビングラジカル重合特に好ましくは原子移動ラジカル重合によって製造されるため、上記のような重合体をよりよく制御して製造することができる。このような特性を有する瞬間接着剤は従来のものより更に多くの用途において幅広く利用され、各種産業界のみならず、一般家庭においても利用することが出来る非常に有効なものである。

\*

フロントページの続き

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

FΙ

テーマコード(参考)

(C 0 8 F 290/02

220:50)

•

Fターム(参考) 4J015 EA00

4J027 AA02 AA08 AF01 AF05 AG12

CB03 CD09

4J100 AB02P AB03P AB04P AB07P

AB08P AC26P AC27P AJ02P

AJ09P AK32P AL03P AL04P

ALOSP ALOSP ALOSP AL11P

BA03P BA05P BA08P BA29P

BA56P BA77P BB18P BC04P

BC43P HA08 HA21 HA55

HA61 HB14 HB20 HB39 HB42

HC04 HC28 HC43 HC63 HC85

HD07

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2000-119350

(43) Date of publication of application: 25.04.2000

(51)Int.Cl.

C08F290/02 C09D 4/06 C09J 4/04 // C08F 4/06 C08F 8/42 (C08F290/02

(21)Application number : 10-292671

(71)Applicant: KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing:

15.10.1998

(72)Inventor: NAKAGAWA YOSHIKI

**FUJITA MASAYUKI** 

#### (54) CURABLE COMPOSITION

#### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To impart a conventional hard and fragile 2-cyanoacrylate-based curable composition with flexibility by providing a cyanoacrylate-based curable composition containing a vinyl-based polymer having an acryl group in its end.

SOLUTION: This curable composition contains, as main components, a vinyl- based polymer containing at least one group represented by the formula OC(O) C(R)=CH2 (R is hydrogen or a 1-20C organic group) in its end in its molecule and a cyanoacrylate-based compound. The main chain of the vinyl-based polymer is preferably produced by polymerizing a monomer, as a main component, selected from the group consisting of (meth)acrylic monomer, acrylonitrile-based monomer, aromatic vinyl-based monomer, fluorine-containing vinyl-based monomer, and silicon-containing vinyl-based monomer, although it is not limited to these.

#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

28.02.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]



JPO and MCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original

ows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

#### [Claim(s)]

[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)] molecule as a principal component.

[Claim 2] The hardenability constituent according to claim 1 whose R in a general formula 1 is

hydrogen or a methyl group.

[Claim 3] The hardenability constituent according to claim 1 or 2 characterized by for the polymer principal chain of a vinyl system polymer (0 carrying out the polymerization of the monomer chosen from the group which consists of an acrylic (meta) monomer, an acrylonitrile system monomer, an aromatic series viryl system monomer, a fluorine content vinyl system monomer, and a silicon content vinyl system monomer, and a silicon content vinyl system monomer, and manufacturing it.

[Claim 4] The hardenability constituent according to claim 3 whose polymer principal chain of a

[Claim 4] The hardenability constituent according to claim 3 whose polymer principal chain of a vinyl system polymer (I) is an acrytic ester system polymer.

[Claim 5] The hardenability constituent according to claim 3 whose polymer principal chain of a vinyl system polymer (I) is a styrene system polymer.

[Claim 6] A hardenability constituent given in any 1 term of claims 1–5 whose number average molecular weight of a vinyl system polymer (I) is 3000 or more.

[Claim 7] A hardenability constituent given in any 1 term of claims 1–6 whose values of the ratio (Mw/Mn) of the weight average molecular weight (Mw) measured with the gel permeation chromatography of a vinyl system polymer (I) and number average molecular weight (Mn) are less than 1.8

than 1.8.
[Claim 8] A hardenability constituent given in any 1 term of claims 1-7 characterized by a vinyl system polymer (I) being what manufactured according to a living radical polymerization.

[Claim 9] The hardenability constituent according to claim 8 characterized by a living radical polymerization being an atomic migration radical polymerization being an atomic migration radical polymerization.

[Claim 10] The hardenability constituent according to claim 9 characterized by the metal

complex which is the catalyst of an atomic migration radical polymerization being a complex of

complex which is the catalyst of an atomic migration radical polymerization being a complex copper, rickel, a ruthenium, and iron.

[Claim 11] The hardenability constituent according to claim 10 whose catalyst of an atomic migration radical polymerization is a copper complex.

[Claim 12] A hardenability constituent given in any 1 term of claims 1–7 characterized by manufacturing a vinyl system polymer (I) by the polymerization of the vinyl system monomer using a chain transfer agent.

[Claim 13] A vinyl system polymer (I) is reported formula 2-COLP2Y (2)

using a chain transfer agent.
[Claim 13] A vinyl system polymer (I) is general formula 2-CR1R2X. (2)
The radical which combined R1 and R2 with the ethylene nature partial saturation radical of a vinyl system monomer among the formula.) X expresses chlorine, a bromine, or iodine. The olefi system polymer which has the end structure expressed, and general formula 3M+-OC(0) C(R) =CH2 (3)

(R expresses hydrogen or the organic radical of carbon numbers 1-20 among a formula.) M+

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran\_web\_cgi\_ejje?u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.... 2006/06/08

JP,2000-119350,A (CLAIMS)

[Claim 25] Adhesives using a hardenability constituent given in \*\* any 1 term of claims 1-21.

[Translation done.]

expresses abati metal or the 4th class ammonium ion. Hardenability constituent given in any 1 term of claims 1-12 characterized by being manufactured by the reaction with the compound

Claim 14] The viryl system polymer with which a vinyl system polymer (I) has a hydroxyl group at the end, and general formula 4XC(O) C(R) = CH2 (4) (R expresses hydrogen or the organic radical of carbon numbers 1-20 among a formula.) X

expresses chlorine, a bromine, or a hydroxyl group. Hardenability constituent given in any I term of claims 1–12 characterized by \*\*\*\*\*\* manufactured by the reaction with the compound

[Claim 15] a vinyl system polymer (I) reacts a disocyanate compound to the vinyl system [Claim 15] a vinyl system polymer (I) reacts a discovanate compound to the vinyl system polymer which has a hydroxyl group at the end — making — a residual isosynate radical and general formula 5 HO-R-OC(O) C(R) = CH2 (5 —) (R expresses hydrogen or the organic radical of carbon numbers 1-20 among a formula.) R expresses the divalent organic radical of carbon numbers 2-20. Hardenability constituent given in any 1 term of claims 1-12 characterized by being manufactured by the reaction with the compound expressed. [Claim 18] A hardenability constituent given in any 1 term according to claim 1 to 12 characterized by manufacturing a vinyl system polymer (I) by making the silicon compound expressed with at least one end by the general formula 6 by the vinyl system polymer (II) which has a silend remon rener.

has a silanol group react. XSiR2-G-C(0)C(L)=CH2 (6)

JP.2000-119350,A [CLAIMS]

XSIR2-G-C(0)C(1)=CH2 (8)

(R is chosen among a formula independently of the halogenated hydrocarbon radical which has the hydrocarbon group or the carbon atom of 1–10 which has the carbon atom of 1–14. X is a hydrolysis nature mechine, and G is an aflytene oxide radical which has the carbon atom of 1–14, and L is chosen from a hydrogen atom or the organic radical of carbon numbers 1–20. [Claim 17] The hardenability constituent according to claim 18 with which it is chosen from the group to which G of a general formula 6 changes from -CH2O-, -CH2CH2CH2O-, -CH2CH2CH2O-, and L is further chosen from a hydrogen atom or a methyl group. [Claim 18] The hardenability constituent according to claim 18 or 17 characterized by showing the silanol group of a viryl system polymer (II) by the general formula 7.

-[Si(R3)2-bY/bO]m-Si(R4)3-e(Y)a (7) the inside of a formula, and R3 and R4 — each — the alkyl group of carbon numbers 1–20. The enyl group of carbon numbers 6–20, or the araflityl radical of carbon numbers 7–20. Or (R7) when the Tori ORGANO siloxy radical shown by 35i- (R' may be the univalent hydrocarbon group of carbon numbers 1–20, three R' may be the same, and you may differ? Is shown and R3 or two or more R 4 exist. They may be the same and may differ. Y shows a hydroxyl group, a shows 0, 1, 2, or 3, and b shows 0, 1, or 2, m is the integer of 0–19. However, it shall satisfy that it sa

2, or 3, and b shows 0, 1, or 2. m is the integer of 0-19. However, it shall satisfy that it is

[Claim 19] A hardenability constituent according to claim 19 in case a silanol group is m= 0 in a

general formula 7.

[Claim 20] A hardenability constituent given in any 1 term of claims 18–19 characterized by being what manufactured when it performs hydrolysis of a hydrolysis nature machine and changes into a silanol group, after a vinyl system polymer (II) performs the hydrosilylation reaction of the vinyl system polymer which has an at least 1 alkenyl radical at the end, and the silicon compound having a hydrolysis nature machine and a hydrosilyl radical.

[Claim 21] The hardenability constituent according to claim 20 with which the silicon compound having a hydrolysis nature machine and a hydrosilyl radical.

[Claim 22] A hardenability constituent given in any 1 term of claims 1–21 characterized by containing a hardening accelerator.

containing a hardening accelerator.

[Claim 23] The hardenability constituent according to claim 22 characterized by choosing a hardening accelerator from crown ether and the analog of those, polyalkylene oxide, and its

[Claim 24] A hardenability constituent given in \*\* any 1 term of claims 1-21 characterized by containing a flexible-ized agent.

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran\_web\_cgi\_ejje?u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.... 2006/06/06 ...



#### \* NOTICES \*

JPO and MCIP1 ere not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original

shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

#### DETAILED DESCRIPTION

#### (Detailed Description of the Invention)

[0001] [Field of the Invention] This invention relates to the hardenability constituent containing the vinyl system polymer and cyanoacrylate system compound which have an acrylic functionality radical at the end, and its application. [0002]

[0002]
[Description of the Prior Art] By existence of the moisture of a minute amount or an alkali, 2-cyanoacrylate of a principal component carries out anionic polymerization easily, and uses the property to harden quickly, and the cyanoacrylate achesives which use 2-cyanoacrylate as a principal component are the various industrial worlds, the medical field, the leisure field, and a thing currently further used also at ordinary homes widely as an instantaneous adhesive. However, while the cyanoacrylate adhesive generally marketed has the convenient property of pasting up glass, a metal, plastics, a tree, textiles, paper, etc. momentarily, generally it is making the following various faults intent:

pasting up glass, a metal, plastics, a tree, textiles, paper, etc. momentarily, generally it is making the following various faults latent. (0003) Since it has the (fault 1) irritating odor, when ventilation is poor, in the adhesion using adhesives, displeasure may be sensed abundant. (0004) (Fault 2) When the polymerization was carried out with the moisture in atmospheric air, it became white powder and it adhered on the outskirts of jointing of adherend (albinism), and the appearance of adherend is spoiled or 2-cyanoscrylate which volatilized is applied to adhesion of the electrical and electric equipment and electronic parts, adhesion of the white powder to a contact surface may cause a contact fault. (0005) Since the (fault 3) hardened material is hard, when adherend is flexible, there is a possibility of checking crookedness of adherend. (0006) In order to cancel those faults, various proposals are made from the former, and as an improvement of an irritating odor and albinism, alkoys alkyl 2-cyanoscrylate, such as methoxy ethyl 2-cyanoscrylate and ethoxyethyl 2-cyanoscrylate, and using tetrahydrofurfuryl 2-cyanoscrylate to further are proposed as 2-cyanoscrylate, and using tetrahydrofurfuryl 2-cyanoscrylate or tetrahydrofurfuryl 2-cyanoscrylate or tetrahydrofurfuryl 2-cyanoscrylate or tetrahydrofurfurfuryl 2-cyanoscrylate, moisture, How to use together to alkoxy alkyl 2-cyanoscrylate or tetrahydrofurfuryl 2-cyanoscrylate, moisture, How to use together to the alkoxy shyl 2-cyanoscrylate or tetrahydrofurfuryl 2-cyanoscrylate, moisture, How to use together to skicy alkyl 2-cyanoscrylate or tetrahydrofurfuryl 2-cyanoscrylate, moisture, How to use together to skicy alkyl 2-cyanoscrylate or tetrahydrofurfuryl 2-cyanoscrylate, moisture, How to use together to skicy alkyl 2-cyanoscrylate or tetrahydrofurfuryl 2-cyanoscrylate, moisture, How to use together to the alkoxy inhibitor and anionic polymerization inhibitor (JP,S8-53878,B), Five or less % of the weight of cyano acetate contents. How to use an anionic polymerization inhibitor together to the alkoxy alkyl 2-cyanoscrylate which is 5 or less % of the weight of alcohol contents, and 0.02 - 0.2 % of the weight of moisture contents (JP,S5-151074,A). How to carry out concomitant use content of radical polymerization inhibitor and the anionic polymerization inhibitor and the anionic polymerization inhibitor at the alkoxy alkyl 2-cyanoscrylate which is 0 - 5 % of the weight of 2-alkoxy ethyl cyano acetate contents, and 0 - 5 % of the weight of 2-alkoxy ethanol contents (JP,S4-9783A,A) etc. —\* it is proposed and Kamiichi of a part of cyanoscrylate adhesive with which an irritating odor and albinism were reduced by them is carried out. However, the cyanoscrylate adhesive which uses alkoxy alkyl 2-cyanoscrylate or tetrahydrofurfuryl 2-

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran\_web\_cgi\_ejje

2006/06/06

JP,2000-119350,A (DETAILED DESCRIPTION)

3/9 ページ

starts with heating into atmospheric air using the so-called moisture hardenability constituent which hardens at a room temperature by operation of hygroscopic moisture, and serves as a rubber elasticity object, a HIDORI silanizing resotion, etc. under seal. [0013] However, in the approach mentioned above, it is difficult to introduce an alkenyl radical into the end of a polymer certainly. Moreover, by these approaches, since the usual radical polymerization was used, the molecular weight distribution (ratio of weight average molecular weight and number average molecular weight) of the polymer obtained usually had 2 or more and the large therefore problem that twiscosity was high. If viscosity is high, in case it uses as a sealing material or adhesives, the problem that the handling at the time of construction cannot become difficult, or the filler for reinforcement cannot be blended so much will arise, for exemple.

[0014] Furthermore, it was not easy to introduce an acrylic functionality radical with radical polymerization activity into the acrylic polymer in which a polymerization is carried out by the radical polymerization (meta). Most compounds with which the acrylic functionality radical was ced especially into the end of oligomer are not compounded

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Cyanoacrylate adhesive is used not only for industrial (Problems) to be solved by the invention) Cyanoscrylate adhesive is used not only for industriu use but for the consuming public as an instantaneous adhesive, not only industrial use but the consuming public is looking forward to the instantaneous adhesive which has flexibility in a hardened material, and the further amelioration of preservation stability and an adhesion rate is demanded also in the industrial world. Conventional 2-cyanoacrylate is also holding many troubles as above-mentioned. This invention makes it a technical problem to offer a cyanoacrylate system instantaneous adhesive with a flexible hardened material.

[00.16]

[Means for Solving the Problem] This invention is a hardenability constituent which uses as a principal component the vinyl system polymer (I) and cyanoacrylate system compound which have the radical expressed with a general formula 1 at the one-piece molecule end even if few

per molecule.
-OC(0)C(R)=CH2 (1)

-OCO)C(R=CH2 (1)

(R expresses hydrogen or the organic radical of carbon numbers 1-20 among a formula)

Although limitation is not carried out, as for the polymer principal chain of this vinyl system polymer (I), it is desirable that it is what is manufactured by mainly carrying out the polymerization of the monomer choisen from the group which consists of an acrylic (meta) monomer, an acryliconitrila system monomer, an aromatic series vinyl system monomer, a fluorine content viryl system monomer, and a silicon content viryl system monomer, a fluorine content viryl system monomer. It is desirable that the value of the ratio (Mw/Mn) of the weight average molecular weight (Mw) measured with the gel permeation chromatography of a viryl system polymer (I) and number average molecular weight (Mn) is less than 1.8.

weight (Mn) is less than 1.8. [0017] As for a vinyl system polymer (0, manufacturing by the living radical polymerization is desirable, and it is still more desirable to manufacture according to an atomic migration radical polymerization. For limitation, a vinyl system polymer (0) is general formula 2-CR1R2X, although not carried out. (2)

(The radical which combined R1 and R2 with the ethylene nature partial saturation radical of a vinyl system monomer among the formula.) X expresses chlorine, a bromine, or iodine. The olef system polymer which has the end structure expressed, and general formula 3M+-OC(O) C(R) =CH2 (3)

### ECHZ (3)

(R expresses hydrogen or the organic radical of carbon numbers 1-20 among a formula.) M+
expresses alkali metal or the 4th class ammonium ion. It is desirable to manufacture by the
approach of performing a reaction with the compound shown etc.

[00:18] Furthermore, it is desirable that the hardening accelerator is used together by the abovementioned constituent in this invention. Moreover, this invention is also the adhesives which
used the hardenability constituent of this invention.

[00:19]

[Embodiment of the Invention] This invention is a hardenability constituent which uses as a

cyanoacrylate as a component cannot say 2-cyanoacrylate of a general purpose that cyanoscrylate as a component cannot say 2-cyanoscrylate of a general purpose that preservation stability is good as compared with others or the cyanoscrylate adhesive used as a component. On the other hand, as an approach of raising the stability of a cyanoscrylate adhesive constituent. The approach which the stabilizer of various many ways and polymerization inhibitor are proposed, and uses into it the sour gases and the specific compounds other than the compound chosen from a boron trifluoride and boron-trifluoride complex salt (respectively henceforth BF3 and BF3 complex salt), and BF3 (JP,52-100568.A). Although the approach (JP,3-7185.A) of using fluoroboric acid etc. is proposed, these approaches cannot be referred to as not necessarily effective to the cyanoscrylate adhesive which uses altony alkyl 2-cyanoscrylate as a component, either. Therefore, while it was expected as what improves an irritating odor and albinism, since preservation stability was worse than a general-purpose type instantaneous adhesive, the sales method of adhesives is remarkably limited by the application and the cyanoscrylate adhesive which uses altony alkyl 2-cyanoscrylate as a component could crylate adhesive which uses alkoxy alkyl 2-cyanoacrylate as a component could

and the cyanoacrylate achesive which uses alloxy alkyl 2-cyanoacrylate as a component could not but stop at industrial use.

[0007] Furthermore, the approach of adding flexible-ized agents, such as a plasticizer (JP,2-34678A), a polymer (JP,2-34678A, JP,5-247409A), or a multifunctional compound (JP,6-145806A, JP,6-145806A, JP,6-145806A), also as an approach of giving flexibility to cyanoacrylate adhesive is proposed. Although it is possible to consider as cyanoacrylate adhesive combining the above-mentioned technique in order to solve an irritating odor, albinism, and flexibility to cionicidence the thing excellent in the cyanoacrylate adhesive [ itself ] preservation stability yethic uses alloxy alkyl 2-cyanoacrylate as a component at said appearance carried out — not but Preservation stability gets still worse, and also the adhesives which add the above compounds to it and are obtained An adhesion rate and the point of being a little late are added, and the operation and the user or sales method, and vender of adhesives are further limited from the above mentioned thing, and also carnot but limit an application to industrial use. Although there are some which are indicated by JP, 10-176142A as an approach of solving these troubles, in grant of flexibility, and the point of grant of flexibility, and the point of grant of flexibility, and is nadeouste. are some which are indicated by JP,10-178142A as an approach of solving these troubles, in grant of flexibility, and the point of grant of rubber elasticity, it is still more inadequate. [0008] On the other hand, the polymer which has an alkenyl radical at the end of a chain constructs a bridge by using curing agents, such as the very thing independence or a hydrosityl radical content compound, and giving the hardened material which was excellent in thermal resistance and endurance is known. As a principal chain frame of such a polymer, polysioxane system polymers, such as polyester system polymer, polybutudienes, such as polyethylene terephthalate, such as polyether system polymer, polybutudienes, such as polyethylene oxide, and polypropylene oxide, polytetramethylene oxide, polyisoprene, polychloroprene, polychloroprene, etc. are illustrated, and it is used for various applications according to the property of a principal chain frame.

[0009] It has the property which is not acquired in the various above-mentioned polymers, such as a virnly system polymer, eastherability or thermal resistance especially (meta) with an expensive acrylic polymer, oilproof, and transparency, and, as for what has an alkenyl radical in a side chain; the use as a high weatherability coating is proposed (for example, JP,3-277645A, JP,7-70399,A).

JP.7-70399.A).
[0010] However, the ecrylic polymer which has an alkenyl radical at the end (meta) is difficult to

[0010] However, the scrylic polymer which has an alkenyl radical at the end (meta) is difficult to manufacture, and it is hardly put in practical use.

[0011] The manufacture approach of an acrylic polymer of having an alkenyl radical in both ends is indicated by using for JP.1-247403.A the dithiocarbamate which has an alkenyl radical, or a dishly disuffide as a chain transfer agent. Moreover, to JP.6-211922A, a hydroxyl-group content polysulfide or the acrylic polymer which has a hydroxyl group at the end by making an alcoholic system compound into a chain transfer agent is manufactured, and the manufacture approach of an acrylic polymer by using the reactivity of a hydroxyl group of having an alkenyl radical at the end is further indicated.

(0012) On the other hand, the hardenability rubber elasticity constituent is widely used as adhesives, a sealant, shock absorbing material, etc. If these are classified from a hardening means, although it is stable, it will be divided roughly into that to which crosslinking reaction

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran\_web\_cgi\_ejje

2006/06/06

JP,2000-119350,A [DETAILED DESCRIPTION]

principal component the vinyl system polymer (I) and cyanoacrylate system compound which have the radical expressed with a general formula 1 at the one-piece molecule end even if few

have the radical expressed with a general formula 1 at the one-piece molecule and even if few per molecule.

-OX(O)C(R)=CH2 (1)

(R expresses hydrogen or the organic radical of carbon numbers 1-20 among a formula.)

First, a polymer (I) is explained below.

It is not limited especially as a monomer which forms the principal chain of <<p>Forhoginal chain of polymer (I) by power (I) but various kinds of things can be used. If it illustrates, an acrylic acid (meta), a methyl acrylate (meta), An ethyl acrylate, acrylic-acid (meta), expressed (meta), Acrylic-acid (meta) acrylic-acid (meta) acrylic-acid (meta) acrylic-acid (meta), acryli

transcription. [0020] There is especially no limit about the molecular weight distribution of a polymer (I), i.e., the ratio of weight average molecular weight (Mw) and number average molecular weight (Mn), (Mw/Mn), however, the viscosity at the time of considering as a hardenability constituent — low—stopping—handling—easy—carrying out—in addition—and in order to acquire sufficient hardened material physical properties, the narrow thing of molecular weight distribution is desirable. It is 1.3 or less still more preferably 1.4 or less still more preferably 1.5 or less still

more preferably 1.8 or less still more preferably 1.7 or less more preferably [ as a value of molecular weight distribution, less than 1.8 are desirable, and ]. As for measurement of molecular weight distribution, measuring with gel permestion chromatography (GPC) is most common. Chloroform and THF can be used as a mobile phase, a polystyrene gel column can be used as a column, and number average molecular weight etc. can be calculated by polystyrene conversion. [0021] Although there is especially no limit about the molecular weight of a polymer (I), it is desirable that it is in the range of 500-100000. The original property of a vinyl system polymer is it hard to be discovered that molecular weight is 500 or less, and handling may become it difficult that it is 100000 or more.

it hard to be discovered that molecular weight is 500 or less, and handling may become it difficult that it is 100000 or more.

The radical polymerization method used in the approach of compounding the virn/ system polymer (I) of Cophymerization bits invention can be classified into the "control radical polymerization method" which can introduce a specific functional group into "the general radical polymerization method" to which copolymerization of the monomer which has a specific functional group and the virn/ system monomer is only carried out, and the location controlled [end], using an azo system compound, a peroxide, etc. as a polymerization initiator.

[0022] Although "a general radical polymerization method" is a simple approach, since the monomer which has a specific functional group by this approach is not introduced into a probable polymer, when it is going to obtain a polymer with the high rate of organic-functions-izing, it is necessary to use this monomer quite in large quantities, and there is a trouble that there are to a polymer that this specific functional group is not introduced becomes large, by little use conversely. Moreover, since it is a free radical polymerization, the trouble that only a large polymer with high viscosity is obtained also has melecular weight distribution.

[0023] A "control radical polymerization method" can be classified into the "Eving radical polymerization method" the polymer of the molecular weight as a design is obtained mostly, by growing without the "chain transfer agent method" the viryl system polymer which has a further specific functional group at the end is obtained, and a polymerization growth end causing termination reaction etc. by performing a polymerization using the chain transfer agent which has a further specific functional group. Although a "chain transfer agent which has quite a lot of specific functional group. Although a "chain transfer agent which has quite a lot of specific functional groups to an initiator is required for it, and it has a p

method , since it is a free radical polymerization, the trouble that it is large and only a polymer with high viscosity is obtained also has molecular weight distribution.

[0024] While termination reaction cannot occur easily and the narrow (Mw/Mn is 1.1 to about 1.5) polymer of molecular weight distribution is obtained though it is the radical polymerization by which control is made difficult since the termination reaction a "living radical polymerization method" has a high rate of polymerization, and according to coupling of radicals etc. tends to occur unlike these polymerization methods, molecular weight is freely controlable with the preparation ratio of a monomer and an initiator.

[0025] Therefore, a "living radical polymerization method" has narrow molecular weight distribution, and is more desirable as the manufacture approach of a vinyl system polymer of having the above-mentioned specific functional group for the monomer which can obtain a polymer with low viscosity upwards and has a specific functional group since [ of a polymer] it can introduce into the location of arbitration mostly.

[0026] In addition, although living polymerization means the polymerization to which an end shvays continues having activity and the chain grows in the narrow sense, the pseudo-living polymerization which grows while that by which the end was inactivated, and the activated thing are generally in an equilibrium state is also contained. The definition in this invention is also the latter. As for the "fiving radical polymerization method", research is positively made into groups various in recent years. As the example, for example A journal OBU American chemical society (J. Am.Chem.Soc.), 1994, 116 volumes, the thing using a cobalt porphyrin complex as shown in 7943 pages, Macro leakages—at-bulk KYRRUZU (Macromolecules), 1994, The thing using radical scovengers, such as 27 volumes and a nitroside compound as shown in 7228 pages. "The atomic migration radical polymerization" (Atom Transfer Radical Polymerization:ATRP)

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran\_web\_cgi\_ejje

JP,2000-119350,A [DETAILED DESCRIPTION]

7/9 ページ

radical generating nature azo compound like azobisisobutyronitril, can also be used instead of

peroxide. [0035] Macromolecules An alkoxy amine compound as shown in the following figure may be used as an initiator instead of using together a radical capping agent and a radical generating agent as reported by 1995, 28, and 2993. [0036]

uda 11

When using an alkoxy amine compound as an initiator, if what has functional groups, such as a hydroxyl group as it shown in the above figure, is used, the polymer which has a functional group at the end will be obtained. If this is used for the approach of this invention, the polymer which

has a functional group at the end will be obtained. In or the approach of this invention, the polymer which has a functional group at the end will be obtained. [0037] Although polymerization conditions, such as the monomer and solvent which are used by the polymerization using radical scavengers, such as the abover-mentioned nitroxide compound, and polymerization temperature, are not limited, they are the same as that of what is used about the atomic migration radical polymerization explained below, and are not cared about (0038) Next, the more desirable atomic migration radical polymerization method as a living radical polymerization of this invention is explained.

polymerization of this invention is explained. [0039] in this atomic migration radical polymerization and the same as a living radical polymerization, an organic halogenide despecially the organic halogenide (for example, the carbonyl compound which has a halogen in an alpha position and the compound which has a halogen in the benzylic position) which has rectant high carbonhalogen association, or a halogenation suffornyl compound is used as an initiator.

[0040] it illustrates concretely — if it becomes — C6H5-CH2X, C6H5-C(H) (X) CH3, and C6H5-CH2X.

[UM4] it illustrates concretely — if it becomes — C6H3-CH2X, C6H3-C(H) (X) CH3, and C6H3 (X) (CH3) — two (however, the inside of the upper chemical formula, C6 H 5 a phenyl group and X chlorine, a bromine, or iodine) — R5-C(H) (X)-C0 two R6, R5-C(CH3) (X)-C0 two R6, R5-C(H) (X)-C0) R6 (R5-C(CH3) (X)-C0 two R6, R5-C(H) (X)-C0) R6 (R5-C(CH3) (X)-C0 two R6, R5-C(H) (X)-C0) R6 (R5-C(CH3) (X)-C0) R

bromme, or rodine RS-C8H4-SOXX (setting at each above-mentioned ceremony, R5 is a hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1-20, an aryl group, or an aralkyl radical, and X is chlorine, a bromine, or iodine) etc. is mentioned. [0041] The organic halogenide or halogenation sulfonyl compound which has functional groups

town in the organize halogerade or halogeration sulfromy compound which has functional groups other than the functional group which starts a polymerization as an initiator of a living radical polymerization can also be used. In such a case, the viryl system polymer which has the structure expressed with one principal chain end to the principal chain end of another side by the general formula 2 in a functional group is manufactured. As such a functional group, an alkenyl radical, a cross-linking silyl radical, hydroxyl, an epoxy group, the amino group, an amide group, at a rementioned.

group, etc., are mentioned; snyl reaccal, nycroxyl, an epoxy group, the amino group, an an group, etc., are mentioned.

[0042] What has the structure which it is not limited as an organic halogenide which has an alkenyl radical, for example, is shown in a general formula 8 is illustrated.

R8R9C(X)-R10-R11-C(R7)=CH2 (8)

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran web cgi eile

2006/06/06

an organic halogenide etc. an initiator and makes a transition metal complex a catalyst is raised. [0027] Also in a "biving radical polymerization method", an organic halogenide or a halogenation sulfonyl compound An initiator, "The atomic migration radical polymerization method" which carries out the polymerization of the viryl system monomer by making a transition metal complex into a catalyst As the manufacture approach of a viryl system polymer of in addition to the description of the above-mentioned "living radical polymerization method" having a halogen comparatively advantageous to a functional-group conversion reaction etc. at the end, and having a specific functional group from the degree of freedom of a design of an initiator or a catalyst being large, it is still more desirable. As this atomic migration radical polymerization method. Matyjaszewski et al. [ for example, ], Journal OBU American chemical society (J. Am.Chem.Soc.) 1995, 117 volumes, 5814 pages, macro leakage-at-bulb KYURUZU (Macromolecules) 1995, 28 volumes, 7901 pages, Science (Science) 1996, 272 volumes, 28 volumes, 1721 etc., pages, etc. will be mentioned in 866 pages, WO 96/No. 30421 official report, WO 97/No. 18247 official report or Sawamoto et al., and macro leakage-at-bulb KYURUZU (Macromolecules) 1995.

[0028] In this invention, although which approach is used among these does not have especially constraint, a control radical polymerization is used fundamentally, the ease of control etc. to a living radical polymerization is still more desirable, and an atomic migration radical polymerization method is especially desirable.

method is especially desirable. [0029] First, the polymerization using 1 of control radical polymerizations and a chain transfer agent is explained. Especially as a radical polymerization using a chain transfer agent (telomer), although not limited, the following two approaches are illustrated as an approach of obtaining a viringl system polymer with the end structure suitable for this invention. [0030] They are the approach of obtaining the polymer of a halogen end, using halogenated hydrocarbon as shown in JP-6-137006, as a chain transfer agent, and a method of obtaining the polymer of a hydroxyf-group end, using a hydroxyf-group content mercaptan or a hydroxyf-group content polysulfide as shown in JP-81-271306A, JP-2594402,B, and JP-54-47782,A etc. as a

contain polysulfide as shown in JP.61–271308.A. JP.2594402.B. and JP.54–47782.A etc. as a chain transfer agent.

[0031] Nart, a living radical polymerization is explained.

[0032] Among those, the approach using radical scavengers, such as a nitroxide compound, is explained first. Generally in this polymerization, a stable nit ROKISHI free radical (= N-O-) is used as a radical capping agent. As such compounds, although limitation is not carried out, the nit ROKISHI free radical from armular hydroxy amines, such as a 2, 2, 6, and 8-permutation—1-piperidinyloxy radical, is desirable. As a substituent, a with a carbon numbers [, such as a methyl group and an ethyl group.] of four on less alkly group is suitable. As a concrete nit ROKISHI free radical compound Although limitation is not carried out, 2, 2, 6, a 6-tetramethyl—1-piperidinyloxy radical (TEMPO), A 2, 2, 6, and 6-tetramethyl—1-piperidinyloxy radical, 2, 2, 5, and 5-tetramethyl—1-piperidinyloxy radical, 2, 2, 5, and 5-tetramethyl—1-piperidinyloxy radical, 2, 2, 5, and 5-tetramethyl—2-ISOINDORI nil oxy-radical, N, and N-G tert budylamine oxy-radical etc. is mentioned. Instead of a nit ROKISHI free radical, a free radical with a stable galvinoxyl (galvinoxyl) free radical ec. may be used.

used.

[0033] The above-mentioned radical capping agent is used together with a radical generating agent. It is thought that the resultant of a radical capping agent and a radical generating agent serves as a polymerization initiator, and the polymerization of an addition polymerization nature monomer advances. Although especially both concomitant use rate is not limited, 0.1-10 mols of radical initiators are suitable to radical capping agent. I Mol.

[0034] As a radical generating agent, elthough various compounds can be used, the peroxide which may generate a radical is desirable under polymerization temperature conditions. As this peroxide, although limitation is not carried out, there are alkyls perester, such as peroxy.

when may generate a raccal is obstrated under polymentation temperature conditions. As this peroxide, although limitation is not carried out, there are alkyls perester, such as peroxy carbonates, such as diakyl peroxide, such as diakyl peroxide, such as benzoyl peroxide and lauroyl peroxide, diisopropyl peroxi dicarbonate, and G t-butyl peroxydectoate, and t-butyl

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran\_web\_cgi\_ejje

2006/06/06

JP.2000-119350,A [DETAILED DESCRIPTION]

the inside of a formula, and R7 — the organic radical of carbon numbers 1-20 — hydrogen or a the inside of a formula, and R7 — the organic radical of carbon numbers 1–20 — hydrogen or a methyl group — desirable — R8 and R9 — hydrogen — The univalent afkyl group of carbon numbers 1–20, an aryl group, an arafkyl or the thing mutually connected in the other end, and R10 [ or ] - C(0) O- (ester group). —C(0)— (keto radical) or o-, m-, p-phenylene group, X in which R11 may include one or more ether linkage by direct coupling or the divalent organic radical of carbon numbers 1–20 as an example of chlorine, a bromine, or the iodine substituents R8 and R9 Hydrogen, a methyl group, an ethyl group, an isopropyl group, an isopropyl group, butyl, a pentyl radical, a haxyl group, etc. are mentioned, R8 and R9 may be connected in the other end, and they may form the annular frame.

[0043] As an example of an organic halogenide of having the alkenyl radical shown by the general formula 8 XCH2C(0) O(CH2) nCH=CH2, Hthree cc(H) (X) C(0) O(CH2) nCH=CH2, 2(H3C) C(X) C (0) O(CH2) nCH=CH2, CH3CH2C(H) (X) C(0) O(CH2) nCH=CH2, [0044]

nula 2]

(Setting at each above-mentioned ceremony, for X, chlorine, a bromine or iodine, and n are the

(Setting at each above-mentioned ceremony, for A, chaoma, a promine or loane, and n are to integer of 0-20)

XCH2C (O) O nO (CH2) mCH=CH2, H3ce (CH2) (H) (X) C(O) O(CH2) nO(CH2) mCH=CH2, 2 (H3C) C(X) C(O) O(CH2) nO(CH2) mCH=CH2, CH3CH2C(H) (X) C(O) O(CH2) nO(CH2) mCH=CH2, (D045)

[Formula 3]

(Setting at each above-mentioned ceremony, for chlorine, a bromine or iodine, and n, the integer of 1-20 and m are { X } the integer of 0-20) o, m, p-XCH2-C6H4-(CH2) n-CH=CH2, o and m, p-CH3C(H) (X)-C6H4-(CH2) n-CH=CH2, o and

o, m, p-XCH2-C6H4-(CH2) n-CH-CH2, o and m, p-CH3C(H) (X)-C6H4-(CH2) n-CH=CH2, o and m, and p-CH3 -- CH2C(H) (X)-C6H4-(CH2) n-CH=CH2 (each above-mentioned formula—setting—X -- chlorine—). A bromine or iodine, and n are the integer of 0-20.

o, m, p-XCH2-C6H4-n-O- (CH2) (CH2) m-CH=CH2, o and m, and p-CH3 -- C(H) (X)-C6H4-(CH2) n-O-(CH2) m-CH=CH2, o and m, and p-CH3-CH2 (in each above-mentioned formula). For chlorine, a bromine or iodine, and n, the integer of 1-20 and m are [ X ] the integer of 0-20.

o, m, and p-XCH2-C6H4-O- (CH2) m-CH=CH2, o and m, and p-CH3-C-(CH2) m-CH=CH2, o and m, and p-CH3CH2-C6H4-O-(CH2) n-CH=CH2, o and m, and p-CH3C-CH2) n-CH=CH2, o and m, and p-CH3C-CH2) n-CH=CH2, o and m, and p-CH3C-C6H4-O-(CH2) n-CH2-CH2, o n-CH2-CH2,

alkenyl radical is mentioned.

awayn radical is menuoned.

HCC=C(R7)-R11-C(R8)XX)-R12-R9 (9)

(the inside of a formula, and R7, R8, R9, R<SUP>11 and X -- the above -- the same -- R12 -- direct coupling, -C(O) O- (ester group), and - C(O)- (keto radical) or o-, m-, and p-phenylene group are expressed) Although R11 is direct coupling or the divalent organic radical (one or more ether linkage may be



included) of carbon numbers 1-20, when it is direct coupling, the vinyl group has combined with the carbon which has combined the halogen, and it is an allyl halide ghost. In this case, since

the carbon which has combined the halogen, and it is an alfy halide ghost. In this case, since carbon-halogen association is activated by the contiguity viryl group, there may not not necessarily be need of having C(O) O set, a phenylene group, set, as R12, and may be direct coupling. When R11 is not direct coupling, in order to activate carbon-halogen association, as R12, O sets, a C(O) C (O) redical, and a phenylene group are desirable. [0048] If the compound of a general formula 9 is illustrated concretely, CH2=CHCH2X, CH2=CE (CH3) CH2X, CH2=CHC (M) (X) CH3, CH2=CE (CH3) CH2X, CH2=CHC (M) (X) CH3, CH2=CHC(H) (X) CH3), CH2CE (CH3) CH2X, CH2=CHC(M) (X) CH3+S, CH2=CHC(H) (X) CH3+S, CH2=CHC(H) (X) CH2CH3+S, CH2=CHC(H) (X)-CO2R, CH2=CHC(H) (X)-CO2R, CH2=CHC(H) (X)-CO3R, CH2=CHC(H2)2C(H) (X)-CO3H, CH2=CHC(H2)3C(H) (X)-CO3H, CH2-CHC(H2)3C(H) (X)-CO3H chlorine and a bromine --). Or iodine and R can mention the alkyl group of carbon number

chlorine and a bromine —). Or iodine and R can mention the alkyl group or carbon numbers 1-4v, an anyl group, an aralkyl radical, etc. [0047] if the example of a halogenation sulfonyl compound of having an alkenyl radical is given, they will be o-, m-, p-CH2=CH+(CH2) n-06H4-SD2X, o-, m-, p-CH2=CH+(CH2) n-0-6H4-SD2X, etc. (setting at each above-mentioned ceremony, for X, chlorine, a bromine or iodine, and n are the integer of 0-20). [0048] What has the structure which it is not limited especially as an organic halogenide which has the above-mentioned cross-linking silyl radical, for example, is shown in a general formula 10 in illustrated.

R8R9C(X)-R10-R11-C(H)(R7)CH2-[Si(R13)2-b(Y)bO]m-Si(R14)3-a(Y)a (10)

RBR9C(X)-R10-R11-C(HXR)/CH2-[SKR13/2-b(Y)bO]m-Si(R14)3-s(Y)s (10) the inside of a formula, and R7. R8, R9, R10, R11 and X — the above — the same — R13 and R14 All The alkyl group of carbon numbers 1-20, an anyl group, an aralkyl radical, Or (R') 3SiO – (R' is the univalent hydrocarbon group of carbon numbers 1-20) three R' — being the same—differing — \*\*\*\* — when the Tori ORGANO siloxy radical shown is shown and R13 or two or more R 14 exist, they may be the same and may differ. When Y shows a hydroxyl group or a hydrolysis nature machine and two or more Y exists, they may be the same and may differ, a shows 0, 1, 2, or 3, and b shows 0, 1, or 2, m is the integer of 0-19. However, it shall satisfy that it is a showless. it is a+mb>=1.

it is emboding the property of a general formula 10 is illustrated concretely XCH2C (O) O nSi (CH2) 3, CH3C (OCH3) (H) (X) C (O) O nSi (CH2) 3, (OCH3) 2C (CH3) (X) C (O) O nSi (CH2) (OCH3) 3, XCH2C(O) OCH2) nSi (CH3) (CH3) (CH3) C, CH3C(N) (CH3) (CH3)

(CH2) ASI (CH3) (COH3), (CH3), (CH3),

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi~bin/tran\_web\_cgi\_ejje

2006/06/06

# This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

□ BLACK BORDERS
□ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
□ FADED TEXT OR DRAWING
□ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
□ SKEWED/SLANTED IMAGES
□ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
□ GRAY SCALE DOCUMENTS
□ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

## IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

OTHER:

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY